

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IRENA DEBELJAK

UTJECAJ POLJOPRIVREDNE AKTIVNOSTI NA KAKVOĆU
PODZEMNE VODE VARAŽDINSKOG ALUVIJALNOG
VODONOSNIKA

Diplomski rad

ZAGREB, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IRENA DEBELJAK

UTJECAJ POLJOPRIVREDNE AKTIVNOSTI NA KAKVOĆU
PODZEMNE VODE VARAŽDINSKOG ALUVIJALNOG
VODONOSNIKA

Diplomski rad predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja

ZAGREB, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Hrvatskom geološkom institutu i Geološkom odsjeku Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, pod vodstvom prof.dr.sc. Mladena Juračića i neposrednim vodstvom dr. sc. Tamare Marković, u sklopu diplomskog studija Geologije, na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Veliko hvala...

...Prof. dr. sc. Mladenu Juračiću na pomoći pri odabiru teme, ukazanom povjerenju i savjetima

...dr. sc. Tamari Marković na savjetima i strpljenu kod mnogobrojnih pitanja tijekom izrade ovog rada, ukazanom povjerenju i pomoći prilikom terenskog i laboratorijskog rada te na ugodnoj radnoj atmosferi

... dr. sc. Ozrenu Larvi na pomoći pri izradi rada

...dr. sc. Igoru Felji na savjetima i pomoći kada god mi je trebala

... dipl. iur. Mariji Cindro na susretljivosti, ljubaznosti i razumijevanju kod studentskih problema i pitanja tijekom mog studiranja

... mojim kolegama s fakulteta koji su mi uljepšali studiranje i učinili ga zabavnijim

...mojoj obitelji, posebno roditeljima bez kojih moje studiranje ne bi bilo moguće, na strpljenju, savjetima i potpori

... Karlu na podršci, bodrenju i strpljenju koje mi je uvelike olakšalo studiranje i pisanje ovog rada

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

UTJECAJ POLJOPRIVREDNE AKTIVNOSTI NA KAKVOĆU PODZEMNE VODE VARAŽDINSKOG ALUVIJALNOG VODONOSNIKA

IRENA DEBELJAK

Rad je izrađen na Geološkom odsjeku, Prirodoslovno matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb i Hrvatskom geološkom institutu, Sachsova 2, 10 000 Zagreb u sklopu projekta akronima TRANITAL kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost (HRZZ)

Sažetak: Razvojem poljoprivrede pojavio se sve veći problem zagađenja pitkih podzemnih voda umjetnim i stajskim gnojem. U ovom diplomskom radu je pomoću prikupljenih postojećih geokemijskih podataka o kakvoći podzemne vode i podataka o kakvoći podzemne vode izmjerenih na terenu i laboratoriju utvrđeno imaju li poljoprivredne djelatnosti na varaždinskom području utjecaja na onečišćenje podzemnih voda nitratima. Prikupljeni su podaci o udjelu klorida, sulfata, ortofosfata, amonija, kisika, TOC, DOC, nitrita i nitrata u podzemnim vodama istraživanog područja te podaci o temperaturi i pH podzemne vode. Pomoću dobivenih rezultata obrađenih statističkim metodama utvrđeno je da su udjeli nitrata, nitrita i amonija u 2005. i 2006. godini prelazili MDK, dok u periodu od lipnja do rujna 2017. koncentracije nitrata i ortofosfata ukazuju na povišene, a ponekad i visoke koncentracije koje prelaze MDK.

Glavne riječi: nitrati, onečišćenje, podzemne vode, poljoprivreda

Rad sadrži: 50 stranica, 30 slika, 3 tablice, 64 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentor: prof.dr.sc. Mladen Juračić

Neposredni voditelj: dr.sc. Tamara Marković

Ocjenjivači: : prof.dr.sc. Mladen Juračić

izv. prof. dr. sc. Blanka Cvetko Tešović

izv. prof. dr. sc. Marijan Kovačić

Rad prihvaćen: 21.02.2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduated Engineer Thesis

IMPACT OF AGRICULTURAL ACTIVITY ON THE QUALITY OF GROUNDWATER OF THE VARAŽDIN ALLUVIAL AQUIFER

IRENA DEBELJAK

Thesis completed in at the Department of Geology, Faculty of Science Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatian Geological Survey, Sachsova 2, Zagreb in the frame of the project TRANITAL which is financed by Croatian Scientific Foundation (HRZZ)

Abstract: With the development of agroculture the problems with polluted drinkable groundwaters, fertilizer and barn manure arose. With the help of existing geochemical data regarding the quality of groundwaters as well as data from the field and the laboratory, this thesis is establishing the fact if agrocultural activities in the Varaždin area have impact on the pollution of groundwaters with nitrates. Gathered data include the amount of chlorides, sulphates, orthophosphates, ammonium, oxygen, TOC, DOC, nitrites and nitrates in the groundwaters of the researched area as well as data about the temperature and pH levels. Using the given information processed with statistical methods it has been found that the amounts of nitrates, nitrites and ammonium have exceeded the MDK in 2005 and 2006, while in the period between june and september 2017. the concentration of nitrates and orthophosphates show increased, and sometimes high concentrations which surpass the MDK.

Keywords: agriculture, groundwater, nitrates, pollution,

Thesis contains: 50 pages, 30 figures, 3 tables, 64 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisor: prof.dr.sc. Mladen Juračić

Assistent Supervisor: dr. sc. Tamara Marković

Reviewers: prof.dr.sc. Mladen Juračić

izv. prof. dr. sc. Blanka Cvetko Tešović

izv. prof. dr. sc. Marijan Kovačić

Thesis accepted: 21.02.2018.

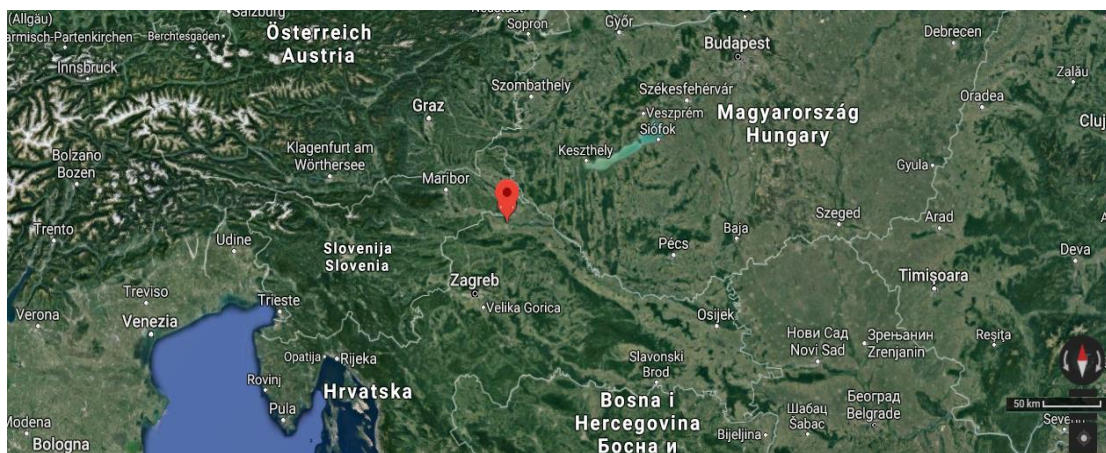
Sadržaj

UVOD	1
DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA	3
GEOLOŠKE I HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE TERENA.....	5
Geološke značajke	5
Hidrogeološke značajke.....	6
DUŠIK.....	11
Utjecaj nitrata na zdravlje ljudi	14
METODE I TEHNIKE ISTRAŽIVANJA	16
Terensko uzorkovanje podzemne vode	16
Laboratorijske tehnike i metode	18
Metode obrade	23
REZULTATI	25
Hidrokemijski facijes.....	26
Elektrolitička vodljivost	28
Temperatura.....	28
pH	29
Koncentracije otopljenog kisika u podzemnim vodama	30
Sulfati.....	30
Kloridi	31
Koncentracije nitrata u podzemnim vodama.....	32
Koncentracije nitrita u podzemnim vodama	33
Amonij	34
Ortofosfati	35
Ukupni organski i anorganski ugljik.....	36
DISKUSIJA.....	37
ZAKLJUČAK.....	45
LITERATURA.....	47

UVOD

Poljoprivreda je jedna do najstarijih ljudskih djelatnosti i od davnina je važan sustavni proces proizvodnje hrane za ljude i životinje. Kako se s vremenom povećavalo stanovništvo, povećavala se i potreba za što većom proizvodnjom hrane. No, masovna upotreba umjetnih gnojiva dovodi do neželjenih posljedica onečišćenja okoliša, odnosno vodenih sustava. Prekomjerna upotreba agrokemikalija dovela je do onečišćenja pitkih podzemnih voda. Tako je od 50-tih godina prošlog stoljeća pa sve do danas sve češća tema zagađenja podzemne vode i sukladno s tim provode se razna geokemijska, hidrogeološka i hidrološka istraživanja podzemnih voda i tla.

Problem onečišćenja podzemnih voda poljoprivrednom djelatnošću pojavljuje se i u Hrvatskoj. Kao primjer možemo navesti grad Varaždin i njegovu okolicu, gdje intenzivna poljoprivredna proizvodnja može uzrokovati onečišćenje podzemnih voda. Grad Varaždin nalazi se u sjeverozapadnoj Hrvatskoj uz rijeku Dravu (slika 1). Varaždinska županija se proteže na 1261,29 km² (2,23% ukupne površine RH), a naseljava je 139,42 stanovnika/km² (web stranica Varaždinske županije). Na tom području uzgajaju se brojne kulture kao što su kukuruz, krumpir, šećerna repa pšenica i mnoge druge. Stoga je na tom području sve veća upotreba umjetnih gnojiva i različitih agrokemikalija, kao i organskog stajskog gnojiva. Mnoga od njih sadrže veće ili manje količine dušika, koji se u njima može naći u obliku nitrata ili amonijaka.



Slika 1. Istraživano područje. (Google maps)

Iako biljka iz tla uzima sve oblike dušika, ipak preferira nitratne oblike (Gluhčić, 2011). No, zbog svoje dobre topljivosti nitrati se najčešće ne zadržavaju u tlu već se ispiru dublje u podzemne vode. Nepravilna i prekomjerna gnojidba može dovesti do povećanih koncentracija nitrata u podzemnim vodama što vrlo često dovodi do neželjenih posljedica po ljudsko zdravlje.

Cilj ovog rada je pomoću terenski prikupljenih podataka i različitih geokemijskih metoda utvrditi imaju li organska i umjetna gnojiva na bazi nitrata utjecaj na zagađenje podzemne vode na području grada Varaždina. Diplomski rad je dio TRANITAL projekta, čiji je glavni cilj osigurati znanstveno opravdani pristup i prijenos znanja između znanstvenika iz različitih disciplina koji će istraživati vodonosnike čija je kakvoća narušena zbog visokih koncentracija nitrata te prenijeti znanje upravi, planerima, vodnim grupacijama na lokalnoj i državnoj razini kako bi se osiguralo ekološko održivo upravljanje vodnim resursima i poljoprivrednom proizvodnjom. U radu su opisane i objašnjene laboratorijske metode koje su korištene tijekom istraživanja.

Kako bi se dobili što kvalitetniji rezultati u obzir su uzeti i proučeni hidrogeološki i geokemijski podatci prikupljena tijekom izrade doktorske disertacije Marković (2007).

DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Šezdesetih godina prošlog stoljeća na istraživanom području započeta je izgradnja akumulacija te dovodnih i odvodnih kanala koji su potrebni za hidroelektranu. U tom razdoblju započela su i prva intenzivnija hidrogeološka istraživanja koja obuhvaćaju promatrano varaždinsko područje. Tako su Babić i Cukor (1963) proveli geološko-hidrogeološka istraživanja na području kanala Ormož-Varaždin i Brezje –Varaždin te su izradili poprečni i uzdužni profili kroz holocenske naslage i vršne dijelove podloge i opisali hidrogeološke značajke naslaga. Zatim su Miletić et. al. (1969, 1971, 1973), Urumović et. al. (1971) te Babić et al. (1978) objavili niz radova o hidrogeološkim i hidrokemijskim osobitostima prvog i drugog vodonosnog sloja na području Varaždina.

S vremenom se antropogeni utjecaj na tom području povećavao zbog razvoja grada Varaždina i okolnih naselja. Sve učestalije antropogeno djelovanje uzrokovalo je i povećana zagađenja podzemne pitke vode, što je bilo pokretač hidrogeoloških radova koji se obavljaju za potrebe izgradnje novih zdenaca i vodocrpilišta te radi zaštite postojećih zdenaca i vodocrpilišta. Grđan (1989) je objavio disertaciju koja se bavi problematikom utjecaja površinskih akumulacija na režim podzemnih voda. Urumović et al., (1990) su pisali o hidrogeološkim uvjetima varaždinskog vodonosnika, a Patrčević (1995) je u svojoj disertaciji dao hidrološku analizu vertikalne vodne bilance podzemnih voda na području riječnog aluvija, dok je Kovač (2004) statističkim metodama obradio kemijske analize podzemnih voda. Marković (2007) je objavila doktorsku disertaciju pod naslovom „Određivanje osjetljivosti nesaturirane zone geokemijskim modeliranjem“ u kojoj je istraživanjem na Varaždinskom području određen stupanj onečišćenje tla i podzemnih voda teškim metalima, nitratima i ostalim nutrijentima, te mikrobiološka onečišćenja. Larva (2008) je objavio disertaciju o ranjivosti vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Do danas objavljeni su mnogi diplomski radovi o kakvoći podzemnih voda varaždinskog područja. Ožanić (2014) je objavio diplomski rad pod naslovom „Kakvoća podzemne vode varaždinskog vodonosnog sustava“ u tijekom kojega su praćeni parametri koji upućuju na kakvoću podzemne vode te su utvrđene povišene koncentracije nitrata, nitrita i bakterija. Klišanin (2015) je objavio diplomski rad: „Geostatistički model prostorne razdiobe koncentracije nitrata na crpilištu Varaždin“ u kojem je izrađena analiza prostorne razdiobe koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Varaždin kako bi se locirao točkasti izvor onečišćenja. Dok je Vugrinec (2015) u svom završnom radu komparativnom analizom

odredila koncentracije nitrata u prvom i drugom vodonosniku na crpilištu Bartolovec. Vojsk (2015) je objavio završni rad pod naslovom „Prikaz vodoopskrbnog sustava grada Varaždina“ u kojem su opisani dijelovi vodoopskrbnog sustava i dijelovi vodoopskrbnog sustava grada Varaždina.

GEOLOŠKE I HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE TERENA

Geološke značajke

Istraživano područje nalazi se na području između 16°00' i 16°30' istočne zemljopisne duljine te između 46°15' i 46°25' sjeverne zemljopisne širine u ravnici rijeke Drave. Tu je smješteno nekoliko manjih mjesta koja okružuju istraživano područje. Na zapadu se nalaze Haloze, prema jugu granica naselja Ladanje – Tužno, a prema istoku Kelemen – Jalžabet – Zamlaka. Nadmorska visina ravnice snižava se postupno od zapada prema istoku.

Sama ravnica izgrađena je od kvartarnih sedimenata, među kojima su najzastupljeniji šljunci, dok se u manjoj mjeri pojavljuju i pijesci i gline. Zapadnu granicu čine Haloze, južno prigorje Maceljskog gorja, gdje se na površini nalaze donjotrijaske naslage (T₁) s pješčenjacima, šejlovima, laporima, vapnencima te srednjotrijaske naslage (T₂) s dolomitima (Šimunić et al., 1982, 1982a; Mioč & Marković, 1998, 1998a). Zatim slijede eocenske naslage koje su razvijene u facijesu vapnenačkih breča i vapnenaca (Mioč & Marković, 1998, 1998a). Tijekom miocena taloženi su pješčenjaci, pijesci, pjeskoviti lapori i tufovi (M₂¹ – helvet), a u tortonu (M₂²) nastajale su naslage breča, konglomerata, litotamnijskih vapnenaca, lapora i pijesaka, dok je u sarmatu (M₃¹) nastavljena klastična sedimentacija s pijescima, laminiranim laporima i konglomeratima (Mioč & Marković, 1998, 1998a).

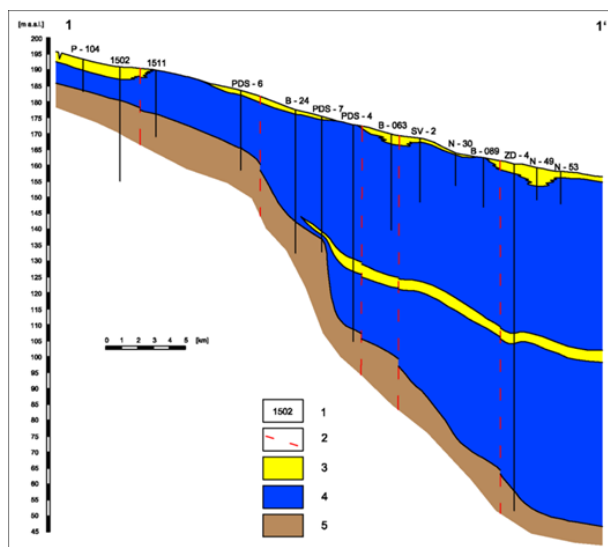
Varaždinsku depresiju čini višestruka izmjena šljunaka, pijesaka i gline pliocenske i kvartarne, donjopliocenske starosti. Vodonosnik se nalazi u kvartarnim naslagama u kojima prevladavaju šljunci, dok su pijesci istaloženi pretežito u vršnome dijelu naslaga, a njihova debljina se povećava od zapada prema istoku. Valutice šljunka su dobro zaobljene te u njima ima najviše kvarca, dok su bazične i neutralne eruptivne stijene, metamorfiti, vapnenci, dolomiti i drugi minerali zastupljeni u manjoj mjeri. Glavni sastojci pijeska su kvarc, feldspati i karbonatni minerali, a sadrže i znatne količine teških minerala (Mioč & Marković, 1998., 1998.a). Uz šljunke i pijeske na području vodonosnika nalaze se i naslage mrtvaja koje su taložene u koritu starog toka Drave, u kojem se dulje vrijeme zadržavala vodena sredina sedimentacije, pa su taloženi različiti muljevi i gline, tvoreći osebujuću facijes mrtvih korita (Mioč & Marković, 1998, 1998a). Površinu okolnih planina Ravne gore i Ivanšćice čine stijene mezozojske starosti. U potolini one su spuštene do dubine -4500 m sjeveroistočno od Varaždina (Prelogović, 1975).

Hidrogeološke značajke

Na hidrogeološke značajke istraživnog varaždinskog područja najveći utjecaj ima rijeka Drava. Njen izvor nalazi se u planinskom lancu Dolomiti di Sesto u blizini jezera Dobbiaco u južnom Tirolu u Italiji, na 1450 metara nadmorske visine. Rijeka svoj tok nastavlja prema istoku, kroz austrijsku pokrajinu Korušku te Sloveniju, gdje se nakon planine Pohorja njena dolina širi. Zatim dolazi do Hrvatske te jednim dijelom teče uz Hrvatsko-Mađarsku granicu. U blizini grada Osijeka ulijeva se u Dunav.

Na istraživanom području hidrografska mreža je razgranata. Riječica Plitvica je najveća i sa svojim mnogobrojnim pritokama se ulijeva u rijeku Dravu. Plitvica izvire u Ravnoj gori, duga je 70 km i najzapadnija je pritoka rijeke Drave u Hrvatskoj. Ima niske obale i kišni režim, pa je ranije pri većem vodostaju često plavila okolinu. Nakon regulacije u varaždinskom polju otklonjene su opasnosti od poplava što je omogućilo prenamjenu poplavnih livada u oranice (Larva, 2008). Stoga su na tom području izgrađena vodocrpilišta "Varaždin", "Bartolovec", "Vinokošćak" i mnogobrojni privatni zdenci. Područje je meliorirano i ispresijecano kanalima. Srednja je vrijednost godišnjih oborina područja istraživanja 786 mm, a srednja vrijednost temperature zraka 10.4 °C (Patrčević, 1995).

Sediment terase Drave sastoji se od šljunka, pijeska, šljunkovitog i siltnog pijeska (Halamić et al. 2003) od kojih je izgrađen i varaždinski vodonosnik. U središnjim dijelovima vodonosnika uz šljunke i pijeske nalaze se i frakcije gline i praha u obliku tankih leća (slika 2). Tako se u varaždinskom vodonosniku ističe prostorno rašireni proslojak praha, gline i prašinastog pijeska na oko 40 m dubine (Babić et al., 1978; Urumović et al., 1990). Vodonosnik je izdužen paralelno s tokom Drave, a debljina mu se povećava od zapada prema istoku. Rijeka Drava u zapadnom rubu područja presijeca veći dio debljine vodonosnika, dok se u ostalom dijelu usječena u površinski dio vodonosnika. Uz rijeku Dravu u vodonosnik je usječena i riječica Plitvica koja najvjerojatnije drenira vodonosnik.



Slika 2. Pojednostavljeni hidrogeološki profil šireg istraživanog područja prema Larva, 2008. 1. Piezometar, 2. Rasjed, 3. Slabo propustan siltno-glinoviti proslojak, 4. Vodonosnik (šljunak i pijesak), 5. Podloga vodonosnika.

Brojni antropogeni utjecaji tijekom povijesti utjecali su na hidrogeološka obilježja promatranog područja. Razine podzemnih voda podigle su se nakon izgradnje vodnih stepenica, akumulacija Ormoško i Varaždinsko jezero, iako je njihov utjecaj smanjen zbog kolmatacije akumulacija i djelovanjem rubnih drenaža s vanjske strane nasipa. Također se na istraživanom području nalaze tri vodocrpilišta: "Varaždin", "Bartolovec" i "Vinokošćak". Za vodoopskrbu grada Varaždina i okolnih naselja najviše se koristi vodocrpilište "Bartolovec". U ljetnim mjesecima, ili po potrebi, stavlja se u uporabu vodocrpilište "Vinokošćak", a vodocrpilište "Varaždin" isključeno je iz vodoopskrbnog sustava zbog onečišćenja vode nitratima i drugim tvarima (Marković, 2007).

UPOTREBA ZEMLJIŠTA I GNOJIVA NA PODRUČJU VARAŽDINSKE ŽUPANIJE

Na području Varaždinske županije tijekom vremena događale su se brojne promjene pa tako i promjene u upotrebi zemljišta. Mijenjanje upotrebe zemljišta može uvelike utjecati na promjene u društvu te imati potencijalno negativne posljedice na okoliš i stanovništvo. Prema Jogun et al. (2017) u razdoblju između 1981. i 2011. godine, na području Varaždinske županije, najvažnijim procesima promjena pokazali su se porast udjela prirodne vegetacije i izgrađenog zemljišta te smanjenje udjela poljoprivrednih površina (tablica 1.).

TBLICA 1. Promjene zemljišnog pokrova u varaždinskoj županiji od 1981. do 2011.

	1981.		2011.	
	Površna (km ²)	Udio (%)	Površna (km ²)	Udio (%)
Voda	15,14	1,20	22,18	1,75
Izgrađeno	48,65	3,86	62,92	4,99
Poljoprivredno	727,82	57,75	660,50	52,41
Prirodna vegetacija	468,63	37,19	514,63	40,84

Prilagođena tablica Jogun et. al (2017.)

Kao što je prikazano u tablici najveći dio zemljišnog pokrova 1981. godine činila su poljoprivredna zemljišta (727,82 km²). U razdoblju do 2011. godine udio poljoprivrednog zemljišta se smanjio, a povećan je udio izgrađenih područja i prirodnih vegetacija. Najuočljiviju promjenu činila su dva akumulacijska jezera nastala potapanjem većim dijelom poljoprivrednog zemljišta, a manjim dijelom potapanjem zemljišta s prirodnom vegetacijom (Jogun et al., 2017) .

Zbog reljefne raznolikosti varaždinska županija pogodna je za različite poljoprivredne kulture. Brdoviti dijelovi pogoduju razvoju vinogradarstva, voćarstva, stočarstva, dok su u nizinskim dijelovima češće razvijeni ratarstvo, vrtlarstvo, cvjećarstvo, ali i stočarstvo i vinogradarstvo. Većinu poljoprivredne aktivnosti čine obiteljska poljoprivredna gospodarstva (OPG). U 2009. godini u upisniku obiteljskih gospodarstava bilo je upisano 9.670 OPG-a, a do 10. mjeseca 2010. godine u upisnik je upisano 10.195 OPG-a. Svega trećina njih nastupa na tržištu komercijalno, dok dvije trećine OPG-a proizvodi za vlastite potrebe (Lehman et al.,

2010). Ratarstvo se bazira na proizvodnji kukuruza te strnih kultura kao što su pšenica, ječam, zob te većina proizvedenih kultura služi za ishranu stoke na domaćinstvu. Od grana stočarske proizvodnje, u potpunosti je razvijena grana peradarstva dok je bavljenje ostalim granama stočarstva u velikom padu (Lehman et. al, 2010). Prema web stranici ministarstva poljoprivrede RH (2017) jedno od najpoznatijih poljoprivrednih proizvoda varaždinske županije svakako je „Varaždinsko zelje“ čiji je naziv prijedlogom Provedbene Uredbe Komisije (EU) upisan u Registar zaštićenih oznaka izvornosti i zaštićenih oznaka zemljopisnog podrijetla (<http://www.mps.hr/hr/novosti/varazdinsko-zelje-i-slavonski-kulen-dobili-eu-zastitu-naziva>).

Svaka od ovih kultura ima različite potreba za neophodnim biljnim hranjivima kako bi se biljke normalno razvijale i rasle te donosile plodove. Iako biljke potrebna hranjiva za svoj rast uzimaju iz prirode često im je potrebno i dodatno prihranjivanje mineralnim i organskim gnojivima. Najčešće su korištena dušična i fosforna gnojiva. Nedostatak dušika u biljkama lako je uočljiv a manifestira se zaostatkom biljke u rastu, svijetlo zelenom do žutom bojom listova te niskim prinosima. Fosfor je posebno važan u početku razvoja biljke, a njegov nedostatak dovodi do slabljenja rasta biljke, pojave ljubičasto crvene boje na rubovima listova te odumiranja listova i smanjenih prinosa. No, osim nedostatka gnojiva i njihova pretjerana upotreba čest je problem. Biljke koje su pretjerano gnojene dušikom su intenzivne zelene boje. Slabi im otpornost na bolesti i štetnike, dolazi do polijeganja i produženja vegetacije (Stojić, 2000). Jedno od najraširenijih dušičnih gnojiva su KAN (kalcijsko-amonijski-nitrat) gnojiva. On osigurava potrebe biljke za dušikom u kraćem razdoblju. Kod biljaka koje dobro pokrivaju zasijanu površinu daje se površinski, a kod okopavina i ostalih biljnih vrsta treba ga uvijek plitko unijeti u tlo da bi se spriječili gubici koji nastaju pri površinskoj primjeni. Radi brzog djelovanja uvijek je bolje ukupnu količinu dati u nekoliko prihrana (Stojić, 2000). NPK gnojiva su kompleksna gnojiva koja u različitim omjerima sadrže dušik, fosfor i kalij. Kako bi prinos bio što bolji treba dobro poznavati i poštovati različite potrebe pojedinih poljoprivrednih kultura za hranjivima.

Zeljasto bilje kao što je kupus razvijaju velike glavice i potrebna im je veća količina hranjiva. Stoga je prije sadnje potrebno zaorati 60-80 g/m² NPK 7-20-30 ili 100-120 g/m² NPK(SO₃) 7-14-21(24). Prihranu je potrebno provoditi 1-3 puta tijekom vegetacije (ovisno o duljini vegetacije, tj. sorti) s po 10 g/m² KAN-a (Benko & Petek, 2015). Ove kulture dobro usvajaju i hranjiva iz organskih gnojiva, te je na površinama gdje se planira uzgoj kupusnjača potrebno u jesen na dubinu oranja unijeti 20- 40 t/ha stajskog gnoja (Benko & Petek, 2015).

Na istraživanom području najviše se upotrebljava pileći stajnjak, koji sadrži slijedeće elemente: 29 ppm NO_3^- ; 5 ppm NH_4^+ ; 9.4 ppm $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$; 12 ppm K; 5.85 ppm Na; 6.75 ppm S; 21 ppm Ca; 4.6 ppm Mg; 1.71 ppm Fe; 0.36 ppm Mn; 0.27 ppm Zn i 0.18 ppm Cu (Marković, 2007).

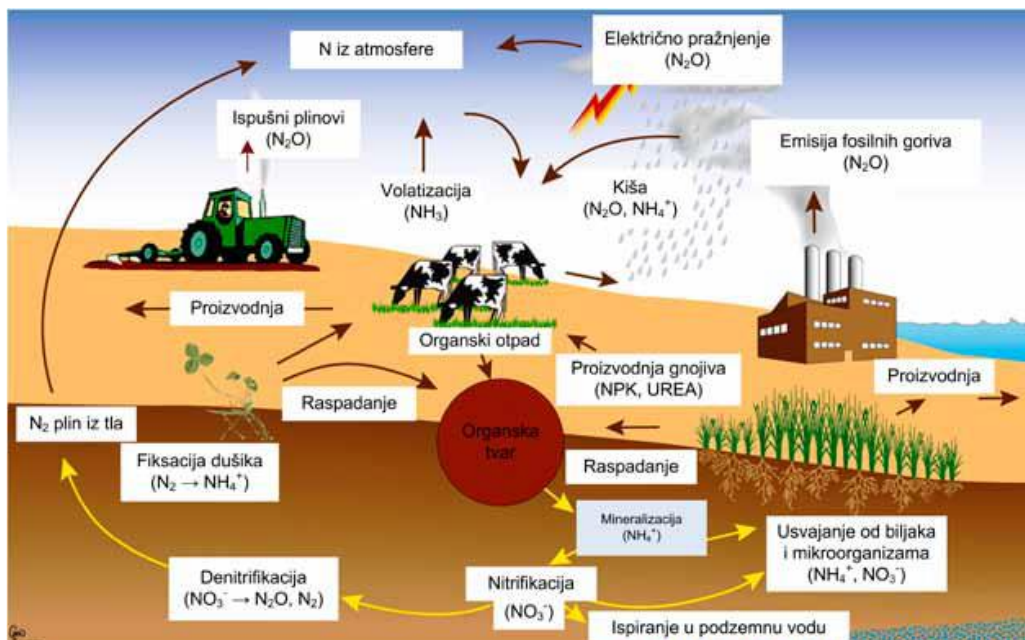
Od gomoljastog povrća na varaždinskom području najrašireniji je krumpir. Stajskim gnojem gnoji se prilikom osnovne obrade tla (dubokog oranja), po mogućnosti u jesen kada se unosi i najveći dio mineralnog gnojiva. Preostali dio mineralnih gnojiva unosi se plićom obradom u pripremi tla za sadnju, a tada se može primijeniti širom po cijeloj površini ili u brazde, samo treba voditi računa da mineralno gnojivo ne dođe direktno u dodir s gomoljima. Prilikom oranja, preporuča se gnojidba s 20-30 kg/ha zrelog stajskog gnoja u kombinaciji s 400 kg/ha NPK 7-20-30. Pred sadnju gnoji se s 350 kg/ha NPK 15-15-15, a pred ogrtanje se dodaje još 100 kg/ha KAN-a. (Benko & Petek, 2015).

Gnojidba žitarica može se podijeliti na osnovnu gnojidbu, startnu gnojidbu i prihranu. Kod svake te gnojidbe od iznimne je važnosti dobro određivanje količine i oblika gnojiva te vremena i načina primjene. U uvjetima srednje opskrbljenosti tla hranjivima preporuča se gnojidba pšenice tijekom osnovne obrade tla s 400 kg/ha NPK 5-15-30 te tijekom predsetvene pripreme preporuča se unijeti 200 kg/ha NPK 15-15-15. Gnojidba ječma također započinje tijekom osnovne obrade tla kada se preporuča zaorati 250 kg/ha NPK 7-20-30, a zatim u predsetvenoj pripremi dodati 300 kg/ha NPK 15-15-15 (Petrokemija sponzorirani prilog; Gospodarski list (2014))

DUŠIK

Dušik je kemijski inertan plin, bez boje, okusa i mirisa. Nalazi se u VA skupini u periodnom sustavu elemenata. Pojavljuje se u nekoliko oksidacijskih stanja kao što su: N(0) bitan za dušikov plin (N_2), N(3-) za amonijev (NH_4) i N(5+) za nitratni (NO_3^-) ion. Danas se gotovo 90% (87.1%) od ukupnog dušika sadržanog u zraku, moru, Zemljinoj kori i živoj tvari, nalazi u atmosferi (Prohić, 1998)

Dušik se, također, može naći i u bjelančevinama kao sastavni dio biljaka i životinja zbog čega je vrlo bitan za poljoprivredu i samim time element koji se često dodaje u tlo u velikim količinama. No, većina biljaka i algi nije u mogućnosti iskoristi plinoviti dušik otopljen u podzemnoj vodi kao izvor dušika za svoj razvoj. Razlog tomu su jake trostruke veze koju biljke i alge nisu u stanju raskinuti. Specijalne bakterije koje mogu vezati dušik i gljive koriste N_2 , ali to nije energetski efikasan način dobivanja dušika (Prohić, 1998). Proces kretanja i transformiranja dušičnih specija nazivamo ciklus kruženja dušika (slika 3). Ciklus kruženja dušika sastoji se od nekoliko bitnih procesa: *dušikova fiksacija*, *aminifikacija*, *volatizacija amonijaka*, *nitrifikacija* i *denitrifikacija*.



Slika 3. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović et al., 2013).

Dušikova fiksacija ili nitrogena fiksacija je proces u kojem atmosferski dušik prelazi u nitrate i amonijak. Među fiksatore dušika u tlu spadaju simbiotske dušikove bakterije iz roda *Rhizobium*, ostale bakterije i modrozelenne alge u tlu i vodi, kao što su *Nitrobacter*, *Cyanobacteria*, *Clostridium*, koje vežu atmosferski dušik i prevode ga u amonijak. U atmosferi pak udar munje može biti izvor energije za razbijanje jakih trostrukih veza i nastajanje oblika N_2O koji je izvor za NO_3^- u kišnici.

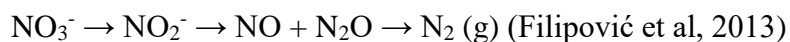
Prvi korak mineralizacije organskog dušika je amonifikacija. Taj proces definiramo kao biološko pretvaranje organskog dušika u amonijak (Reddy & Patrick, 1981).

Nitrifikacija je areoban biološki proces oksidacije amonijevih iona preko nitrita do nitrata, stoga kažemo da je proces nitrifikacije dvostupanjski. Prema Filipović et al. (2013) za ovaj proces nužne su dvije skupine kemoautotrofnih bakterija, *Nitrosomans* i *Nitrobacter*, koje pospješuju reakcije. *Nitrosomans* su bakterije koje oksidiraju amonijak i energiju za rast dobivaju oksidacijom amonijaka do nitrita, dok *Nitrobacter* energiju potrebnu za rast dobivaju oksidacijom nitrita do nitrata. Navedeni procesi odvijaju se prema reakcijama:

- I. $NH_3 + 1.5 O_2 + Nitrosomans \rightarrow NO_2^- + H_2O + H^+$
- II. $NO_2^- + 0,5 O_2 + Nitrobacter \rightarrow NO_3^-$
- III. $NH_3 + O_2 \rightarrow NO_2^- + 3H^+ + 2e^-$
- IV. $NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$ (Filipović et al, 2013)

Na nitrifikaciju utječu: temperatura, pH, alkalinitet vode, izvor anorganskog ugljika, populacija mikoorganizama i koncentracija amonijaka.

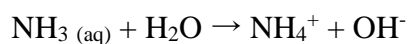
Nitrati koji su nastali na taj način pristupačni su biljci te pospješuju njen rast, ali također oni u tlu mogu biti reducirani procesom kojeg nazivamo denitrifikacija. Denitrifikacija je dakle proces redukcije nitrata u plinovite oblike NO_2 i N_2 koji se odvija u nekoliko stupnjeva.



Zbog slabe prisutnosti kisika bakterije traže druge izvore energije. U anaerobnim uvjetima neki mikroorganizmi oksidiraju ugljikovodike koristeći nitrate umjesto kisika i pretvaraju nitrate u N_2 plin. Dakle, denitrifikacija se odvija u anaerobnim uvjetima i gdje su na raspolaganju dovoljne količine nitrata. Na denitrifikaciju utječu sljedeći faktori: tekstura

tla, koncentracija kisika, količina dostupnog ugljika (organska tvar), sadržaj vode, pH, prisutnost denitrificirajućih mikroorganizama.

Volatizacija amonijaka je fizikalno-kemijski proces gdje je amonijak u ravnoteži s plinovitim i hidroksilnim oblikom prema jednadžbi (Reddy & Patrick, 1981):



Proces volatizacije amonijaka je pH ovisna reakcija. U alkalnim sredinama ($\text{pH} > 7$) u otopini ima više $\text{NH}_3 (\text{aq})$, a u kiselim i neutralnim sredinama u otopini je prisutniji amonijski ion (Canter, 1987).

Kada dušik dospije u podzemlje postoji nekoliko načina kojima se on može transportirati dalje. Neki od tih transportnih procesa su: difuzija amonijakovih oblika, difuzija nitratnih oblika i pokretljivost obaju oblika dušika zajedno s vodom. Abiotski procesi, adsorpcija i kationska zamjena mogu uzrokovati zaustavljanje nekih dušikovih ionskih vrsta u tlu, a biotski procesi mogu zaustaviti te oblike tako da se ti spojevi ugrade u mikroorganizme ili biljnu masu.

Količina NH_4^+ , koja se prenosi difuzijom po jedinici površine i jedinici vremena, proporcionalna je koeficijentu difuzije i koncentracijskom gradijentu. Na dodirnoj površini tlo/voda koncentracijski gradijenti mogu biti relativno visoki pa difuzija NH_4^+ iz anaerobnih slojeva može biti brza (Canter, 1997). Za nitrate su vrijednosti koeficijenta difuzije veće od koeficijenata amonijskih iona. To je zbog toga što su nitrati anioni i ne ulaze u procese kationske zamjene kao amonijski ioni.

Postoji nekoliko procesa koji mogu utjecati na smanjenje transporta amonijskih iona kroz nesaturiranu zonu do vodonosnika. Jedan od najvažnijih je proces adsorpcije. U anaerobnim uvjetima u vadoznoj zoni pozitivno nabijeni amonijski ioni lako se adsorbiraju na negativno nabijene čestice tla. Iako amonijak se ipak u nekim situacijama može vrlo sporo kretati vadoznom zonom. To se može dogoditi u anaerobnim uvjetima pri odgovarajućem pH i saturiranog tla. Uz adsorpciju, na pokretljivost amonijskih iona ima utjecaj i kationska zamjena koja je pH ovisan i reverzibilan proces. Manje važan proces smanjenja količine amonijskih iona u vadoznoj zoni ugradnja je mikroorganizama u biomasu. Amonijak može biti oslobođen u atmosferu kao posljedica pH uvjeta na granici tlo/voda. Kada je pH neutralan

ili niži, većina je dušika u obliku amonijevih iona, a kada je pH bazični, amonijev ion prelazi u oblik amonijaka i može biti oslobođen u atmosferu.

Zbog svoje topljivosti i anionskog oblika nitrati su u podzemlju dosta pokretljiviji od amonijaka. Na njihovu pokretljivost ima utjecaja prisutnost sulfata i/ili klorida u tlu jer oni povećavaju adsorpciju nitrata.

Utjecaj nitrata na zdravlje ljudi

Hrana je glavni izvor kojim nitrate i nitrite možemo unijeti u organizam, posebno povrće koje akumulira nitrate u svojim zelenim dijelovima. Dok se vodom unese između 10-15% nitrata u organizam. Nitrati i nitriti su topivi u vodi. Nitrati sami po sebi nisu otrovni, za razliku od nitrita. (Galaviz-Villa et al., 2010). Štetan učinak nitrata pripisuje se njegovoj redukciji u nitrite, tj. reakciji koja se dovija tijekom procesa metabolizma. Medicinsko-toksična istraživanja su pokazala da je od 5 do 10% ukupnog konzumiranog nitrata pretvoreno u nitrite bakterijama u slini, želucu, tankom crijevu ljudi (Galaviz-Villa et al., 2010). Ti procesi uvelike mogu biti štetni za zdravlje ljudi.

Jedna od najpoznatijih bolesti koja je rezultat prevelikog unosa nitrata u organizam je methemoglobinemija, također poznata kao Blue-baby sindrom. Slučajevi ove bolesti najčešće su se pojavljivali u ruralnim područjima gdje se stanovništvo opskrbljuje vodom iz bunara. U slučajevima kada su bunari smješteni u blizini obradivih površina, tovljišta, mjesta na kojima se skuplja stajski gnoj ili septičkih jama, velika je mogućnost njihovog zagađenja. Također prije će se zagaditi bunari koji su kopani od onih koji su bušeni, zbog čestih oštećenja i slabih zidova bunara (Galaviz-Villa et al., 2010).

Methemoglobinemija je bolest koja najčešće pogađa novorođenčad ili djecu mlađu od šest mjeseci. Jedna od teorija zašto je to tako je da novorođenčad imaju više methemoglobina u organizmu, tj. oblik hemoglobina koji ne može za sebe vezati kisik. Methemoglobin se najvjerojatnije formira u crijevnom traku dojenčadi kad bakterija pretvori nitratne ione u nitritne. Jedna nitratna molekula reagira sa dvije molekule hemoglobina i nastaje methemoglobin (Haller et al., 2009). Ta reakcija se odvija dosta brže u kiseloj sredini kao što je želudac. Tako promijenjen hemoglobin sprječava stanice krvi da absorbiraju kisik što dovodi do sporog gušenja novorođenčadi, pa čak i smrti. Bolest se naziva još i blue-baby sindrom jer dijete zbog nedostatka kisika može poprimiti plavu ili ljubičastu boju na usnama i udovima. Ostali znakovi su povraćanje, dijareja, čokoladno smeđa boja krvi. Liječenje ove bolesti je vrlo jednostavno. Ako organizam nije jako zatrovan nitritima pacijent mora

jednostavno prestati konzumirati zagađenu hranu ili vodu i tijelo će se samo regenerirati. Dok kod jačih trovanja liječenje se obavlja intravenoznim uzimanjem metilen plavog u dozi od 1 - 2 mg/kg u periodu od deset minuta.

Iako su provedena mnoga istraživanja i pokusi kojima bi se povezali unos nitrata s gastrointestinalnim i želučanim rakom, do sada nema dokaza koji bi to potvrdili (Haller et al., 2009). Konzumiranje tvari zagađenih nitratima za sada nije moguće povezati ni s raznim urođenim manama, hipertenzijom i visokim krvnim tlakom. Ove nedosljednosti mogu sugerirati da nitrati sami ne mogu uzrokovati povišenje regionalne stope smrti uzrokovane gastrlnim rakom, ali može biti rezultat mnogih drugih faktora, kao što su visok udio pesticida, prisutnost koliformnih bakterija i/ili zagađenja podzemne vode (Haller et al., 2009)

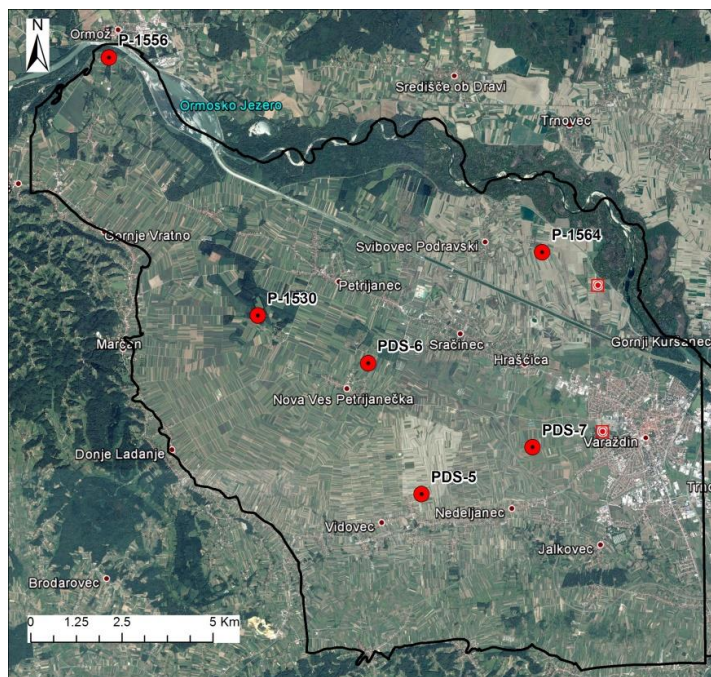
METODE I TEHNIKE ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju opisane su terenske i laboratorijske tehnike i metode koje su korištene u istraživanju te načini i mjesta na kojima su prikupljeni uzorci podzemnih voda. Također su objašnjene i opisane metode obrade dobivenih i prikupljenih geokemijskih i hidrokemijskih pokazatelja.

Metodom ionske kromatografije mjerene su koncentracije klorida, nitrata, sulfata u uzorcima podzemne vode. Također korištena je kolorimetrijska metoda - spektrofotometrija pomoću koje su izmjerene koncentracije amonija, nitrita i ortofosfata. Volumetrijskom metodom određene su koncentracije dihidrogenkarbonatnih iona, a pomoću uređaja za određivanje ugljika u tekućim uzorcima mjerene su koncentracije ukupnog i otopljenog organskog i anorganskog ugljika (TOC, DOC, TIC i DIC).

Terensko uzorkovanje podzemne vode

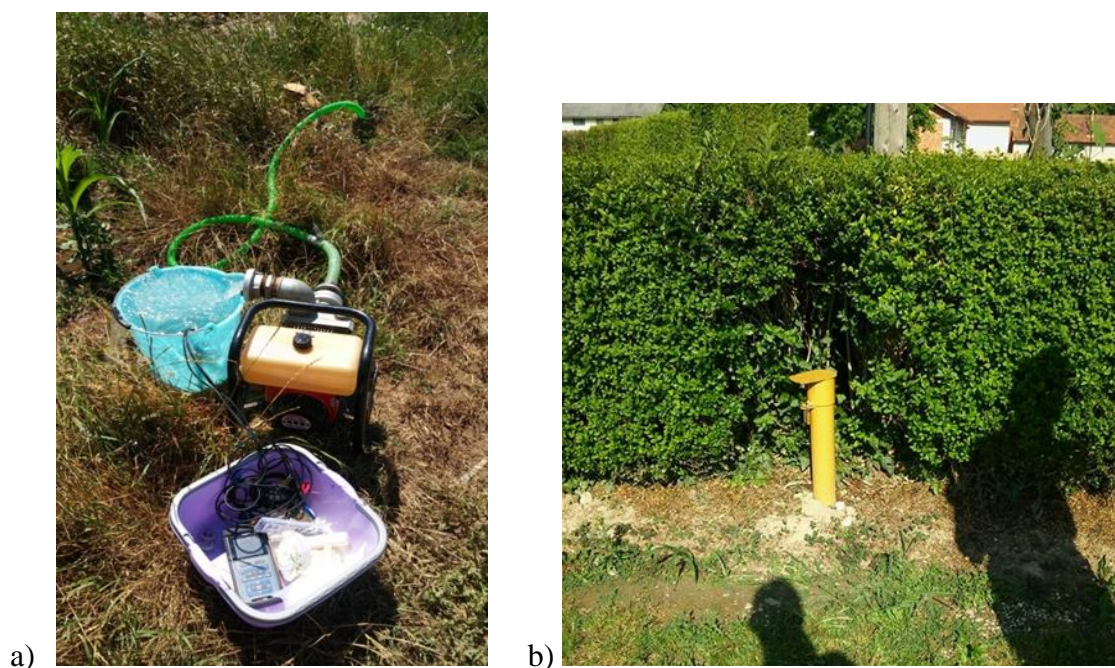
Uzorci podzemne vode na istraživanom području prikupljeni su u vremenskom razdoblju od četiri mjeseca, točnije lipanj, srpanj, kolovoz i rujan 2017. godine. Uzorci su se prikupljali jednom mjesečno iz piezometara na više lokacija. Uzimani su uzorci sa sljedećih piezometara: PDS-5, PDS-6, PDS-7, Zelendvor (P-1530), P-1556, P-1564 (slika 4).



Slika 4. Položaj uzorkovanih piezometara.

Na području na kojem se nalazi piezometar PDS-5 prevladavaju povrtlarske kulture kao što su kupus, krumpir i različite salate, dok je područje oko piezometra PDS-6 okruženo kukuruzom, livadama i šumom. Piezometar PDS-7 nalazi se u blizini crpilišta Varaždin, pa tako i u neposrednoj blizini grada gdje se uzgajaju kukuruz i žitarice. Piezometar Zelendvor (P-1530) okružen je šumama, usjevima kukuruza i žitarica. Piezometar P-1564 nalazi se između prirodnog toka rijeke Drave i odvodnog kanala hidrocentrale Varaždin, na tom području uzgajaju se kukuruz i žitarice, a česte su i livade. Na piezometu P-1556 velik utjecaj ima Drava koja se nalazi u blizini kao i obližnje selo.

Prije uzimanja uzoraka, piezometri su crpljeni na način da su iz njih iscrpljena tri volumena piezometra odnosno dok god T i EC nije postao stabilan. Zasićenosti vode kisikom (O_2), pH, elektrolitičkoj vodljivosti podzemne vode (EC), ukupno otopljene krute tvari (TDS) te temperatura (T) mjereni su pomoću multiparametarske sonde tvrtke WTW. Nakon mjerenja fizikalno-kemijskih pokazatelja podzemne vode, uzeti su uzorci i to u 500 mL plastične boce za potrebe analiza osnovnih aniona i hranjivih soli, a za potrebe analiza ugljika uzeti su uzorci u staklene bočice volumena 200 mL (slika 5). U bočice volumena 50 mL filtriran je uzorak vode kroz 0,45mm filter te je uzorak zakiseljen sa supra pur kiselinom HNO_3 .



Slika 5. a) Piezometar PDS-5 b) Piezometar P-1556.

Laboratorijske tehnike i metode

Laboratorijske metode koje su korištene u ovom radu su: ionska kromatografija (mjerjenje koncentracije klorida, nitrata, sulfata), kolorimetrijska metoda na spektrofotometru (koncentracije amonijaka, nitrita i ortofosfata), volumetrijska metoda - određivanje hidrogenkarbonatnih iona, plamena atomska apsorpcija (mjerjenje udjela natrija, kalija, kalcija i magnezija) te mjerjenje TOC, DOC, TIC, DIC pomoću analizatora za određivanje ugljika u tekućim uzorcima.

Ionska kromatografija je analitička tehnika koja omogućuje detekciju smjese aniona i kationa te je zbog toga često korištena tehnika pri određivanju kemijskog sastava vode i kontrole kvalitete voda. Ioni koji se najčešće određuju ionskom kromatografijom su amonij, litij, kalij, natrij, magnezij, kalcij, barij, stroncij, fluorid, klorid, klorat, bromid, bromat, sulfat, nitrit, nitrat, fosfat, metali, niže organske kiseline, šećeri, aminokiseline itd. Prilikom izvođenja ove analize potrebne su male količine uzorka (cca 6 ml). Uzorak se najprije filtrira kroz filter 0.45 μ m, zatim je potrebno izmjeriti odabranu standardnu otopinu. Nakon injektiranja, uzorak ulazi u tok eluensa, nakon čega putuje dalje nošen strujom pokretne faze do kolone. Unutar kolone dolazi do razdvajanja sastojaka uzorka, tj. uklanjanja pojedine ionske vrste. Uzorak zatim prolazi kroz kemijski supresor u kojemu se smanjuje pozadinski šum i pojačava signal samog analita i detektor odziva koji skuplja i obrađuje signal u računalnoj jedinici. Prilikom izrade ovog diplomskog rada korišten je ionski kromatograf tvrtke LabAlliance (slika 6). Takav ionski kromatograf najprije mjeri anione, nakon toga ručno se prebacuju postavke kako bi se izmjerili kationi te se ponovno injektira uzorak.

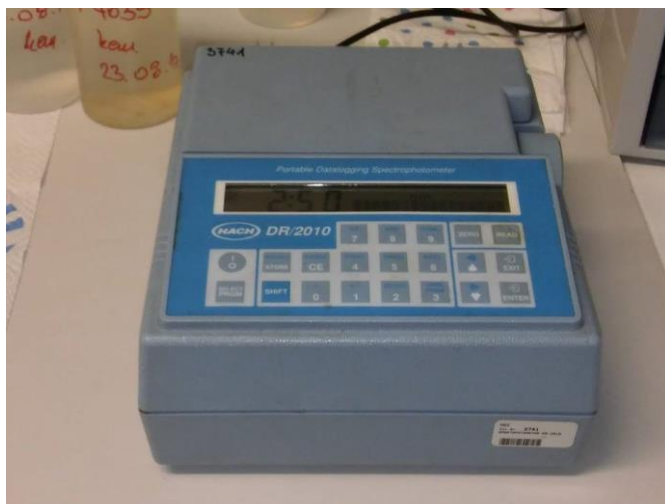


Slika 6. Ionski kromatograf tvrtke LabAlliance

Kolorimetrijskom metodom na spektrofotometru DR/2010 tvrtke HACH mjerene su koncentracije nitrita, amonija i ortofosfata, u uzorcima podzemne vode. Uzorci su pripremljeni u kivetama po 10 ml, a u jednoj od kiveta se nalazi destilirana voda. Svakom uzorku dodane su potrebne kemikalije prema postupcima opisanim u uputama.

- **NITRITI-** u svaku kivetu s uzorkom dodan je reagens NitraVer 3 Reagent Powder Pillow, nakon čega su uzorci dobro protreseni i ostavljeni da miruju pet minuta kako bi došlo do reakcije između reagensa i nitrita prisutnih u uzorku. Reakcijom između nitrita i sulfanilne kiseline nastaje dijazonijska sol koja dalje reagira s kromotropskom kiselinom te nastaje spoj ružičaste boje. Nakon toga su obavljena mjerenja na spektrometru.
- **AMONIJ-** u svaku kivetu s uzorkom dodan je reagens Ammonia Salycylate Reagent Powder Pillow, nakon čega su uzorci dobro protreseni. Zatim smo u kivete dodali još jedan reagens, Ammonia Cynaturate Reagent Powder Pillow te su kivete dobro protresene kako bi se svi reagensi otopili. Tijekom mirovanja uzorka u kivetama događale su se reakcije između amonijaka i klorida u kojoj nastaje monokloramin koji reagira sa salicilatom i formira 5-amonisalicilat. U kiveti nastaje plavo obojen spoj jer je 5-amonisalicilat oksidiran u prisutnosti natrijeva dikloricinaturata. Zatim se provode mjerenja na spektrometru.
- **ORTOFOSFATI-** u svaku kivetu s uzorkom dodan je reagens PhosVer 3 Phosphate Reagent, nakon čega su uzorci dobro protreseni i ostavljeni da miruju kako bi se dogodila reakcija između reagensa i fosfata u uzorku. Ortofosfati reagiraju s molibdenom u kiselom mediju i stvaraju se fosfatnomolibdenski kompleksi. Askorbinska kiselina reducira nastale komplekse i pojavljuje se intenzivna molibdenska plava boja. Zatim se provode mjerenja na spektrometru.

Spektrofotometar je uređaj koji mjeri intenzitet svjetla određene valne duljine kada prolazi kroz analizirani uzorak (slika 7). Sastoji se od izvora svjetla, monokromatora i detektora. Na monokromatoru moguće je mijenjati valnu duljinu zračenja koje propušta, pa se za svaki uzorak mora namjestiti spektrofotometar na zadanu valnu duljinu ovisno o tome što se ispituje. Bilježi se intenzitet svjetla koje je uzorak reflektirao, apsorbirao ili propustio, ovisno o valnoj duljini.



a)



b)

Slika 7. a) Spektrofotometar b) Pripremljeni uzorci.

Ukupni i otopljeni organski ugljik (TOC, DOC) te ukupni i otopljeni anorganski ugljik (TIC, DIC) mjeri se pomoću analizatora za određivanje ugljika u tekućim uzorcima (slika 8). Analizator najprije pomoću kiseline H_3PO_4 zakiseli uzorak pretvarajući anorganski ugljik u CO_2 . Zatim se u prisutnosti UV zračenja i snažnog oksidansa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ organski ugljik oksidira u ugljični dioksid te se pomoću NDIR uređaja (*nondispersive infrared detector*) mjeri sav CO_2 . Uređaj detektira CO_2 signal i prikazuje ga u obliku krivulje. Područje ispod krivulje predstavlja vrijednosti TOC.



a)

b)



c)



d)

Slika 8. Autosampler a) injektiranje H_3PO_4 u uzorke; b) ekran s prikazom detekcije CO_2 signala; d) cijeli prikaz analizatora za određivanje ugljika u tekućim uzorcima.

Titracija je volumetrijski postupak kojim se mjerenjem obujma dodanog reagensa određuje količina neke otopljene tvari. Otopljena tvar kemijski reagira s otopinom reagensa točno poznate koncentracije. Kraj titracije čini nagla promjena nekog svojstva titrirane otopine, u ovom slučaju radi se o nagloj promjeni boje. Količinu otopljenih tvari u uzorku možemo izračunati na temelju poznatih vrijednosti volumena i koncentracije reagensa koji se koristi za izvođenje volumetrijske analize. Taj postupak možemo prikazati formulom:

$$n(\text{tvari}) = V(\text{standardne otopine}) \times c(\text{reagensa u otopini})$$

Da bismo obavili volumetrijsko određivanje potrebno je najprije pripremiti uzorke. Pomoću menzure odmjerili smo 100 ml uzorka koji smo zatim prelili u Erlenmayerovu tikvicu. Uzorku smo dodali fenolftalein i bromkrezol zeleno te lagano miješali dok tekućina nije postala zelena. Pomoću titratora dodavali smo kapljice standardne otopine uz lagano miješanje. Kada je otopina naglo promijenila boju u ružičastu s titratora smo očitali volumen standardne otopine koji smo zatim uvrstili u navedenu formulu. Volumetrijskom metodom određen je hidrogenkarbonatni ion (HCO_3^-).

Metode obrade

Kako bi se mogao definirati konceptualni model kako poljoprivredna djelatnost utječe na kakvoću podzemne vode na području aluvijalnog varaždinskog vodonosnika dobiveni rezultati obrađeni su statističkim metodama.

Da bi se pokušalo ustanoviti u kojoj mjeri izmjereni elementi imaju sličnu ili različitu raspodjelu po pojedinim uzorcima voda te koji geokemijski procesi su nazočni podaci su podvrgnuti postupku statističke korelacijske klaster analize pomoću programskog paketa STATISTICA 6.0 (1998). Korelacija je sukladnost vrijednosti dviju skupina podataka, a iskazuje stupanj povezanosti ispitivanih pojava (Udovičić et al, 2007). Korelacija se brojčano iskazuje Pearsonovim ili Spearmanovim koeficijentom korelacije, dok se značajnost koeficijenta iskazuje vrijednošću P. Ukoliko je koeficijent korelacije značajan s obzirom na postavljenu granicu značajnosti (uobičajeno $P < 0,05$), zaključujemo da je koeficijent korelacije značajan i da se smije tumačiti. Ukoliko je vrijednost $P > 0,05$ zaključujemo da koeficijent korelacije nije značajan i tada se bez obzira na njegovu vrijednost ne smije tumačiti (Udovičić et al, 2007)

Klaster metoda se koristi pri interpretaciji geokemijskih podataka, a služi pojačavanju veza između uzoraka (Jaquet et al, 1975; Grgić, 1990; Farnham et al, 2000; Güler et al, 2002; Peh & Miko, 2003; Marković, 2003; Marković et al, 2007). Odnosi među uzorcima (u ovom slučaju izmjerenim elementima) utvrđuju se u njihovim grupiranjem u skupine ili klastere na osnovi sličnosti izmjerenih atributa. Ovo je hijerarhijska metoda i grupiranje se može prikazati u obliku dendrograma. Svaka hijerarhijska razina unutar dendrograma posljedica je stupnja homogenosti unutar jedne skupine, odnosno klastera, te uzorak može pripadati samo jednom klasteru pri čemu se isključuju svi ostali klasteri. Mjera sličnosti između grupa je koeficijent udaljenosti čije vrijednosti se nalaze između 0 i ∞ , a 0 predstavlja potpunu sličnost. U ovom slučaju obrade izmjerenih podataka korištena je Pearsonova r udaljenost. Za povezivanje izmjerenih elemenata je korištena Wardova metoda koja se temelji na strogom klasifikacijskom zahtjevu prema kojem se stvaraju takvi klasteri u kojima je udaljenost između pojedinih članova najmanje moguća.

NETPATH je kompjutorski program kojeg su kreirali djelatnici USGS, Plummer, Preston i Parhurst 1994. Ovaj program se bazira na geokemijskom modelu ravnoteže masa. Program se sastoji od niz manjih potprograma koji svi zajedno omogućuju unošenje i uređivanje kemijskih i izotopnih podataka o analiziranim vodama, računanje indeksa zasićenosti

pojedinih minerala (npr. kalcita, dolomita, gipsa i itd.) u vodama, parcijalnih pritisaka plinova (npr. CO₂), pojedinih specija prisutnih u vodi. Omogućava interpretaciju modela miješanja različitih voda tj. moguće je odrediti točno u kolikoj količini pojedine (inicijalne/početne) vode utječu na formiranje završne (krajnje) vode, odnosno odrediti njihov doprinos.

REZULTATI

U ovom poglavlju razmatrani su rezultati fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih mjerenja u uzorcima podzemnih voda mjereni tijekom izrade doktorske disertacije Marković, 2007. te rezultati mjerenja u periodu od lipnja do rujna 2017. za izradu diplomskog rada koji je dio TRANITAL projekta.

Tablica 2. Rezultati fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih mjerenja u uzorcima podzemnih voda u periodu od lipnja do rujna 2017.

Naziv	Datum	EC	T	pH	O ₂	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻ -P	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	TIC	DIC	TOC	DOC
	mj/god	(μS/m)	(°C)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Zelendvor	lip.17	693	12,3	7,4	9,7	339	0,12	<0,01	0,001	13,4	15,8	92,7	21	10	1,996	145,7	17,21	15,90	14,15	0,40	0,49
	srp.17	693	12,3	7,5	8,8	320	<0,01	<0,01	0,001	5,1	16,5	93,6	20,5	9,402	1,951	145,9	17,38	17,76	17,00	1,74	0,55
	kol.17	697		7,53	8,5	367	<0,01	0,01	0,003	12,5	17,1	50,5	21,5	9,509	2,048	144,8	18,22	17,20	16,84	1,04	0,50
	ruj.17	692		7,51	8,8	376	2,01	0,01	0,01	12,8	19,2	108,7	23,1	9,367	2,022	128,1	18,89	17,05	17,05	0,46	0,50
P-1556	lip.17	718	13,7	7,45	7,8	395	0,07	<0,01	0,017	9,2	9,9	14,2	27,9	8,485	5,884	140,5	19,86	14,30	16,12	0,60	1,78
	srp.17	721	14,6	7,2	7,8	393	<0,01	<0,01	0,025	5,3	11,4	20,9	34,8	6,806	5,633	153,8	19,62	22,92	22,00	1,24	1,05
	kol.17	719	13,5	7,04	6,3	307	0,01	<0,01	0,027	8,8	8,9	16,8	24,5	6,454	6,077	142,4	21,69	22,88	21,26	1,11	1,04
	ruj.17	715	15	7,19	4,8	442	0,05	0,02	0,04	10,8	9,8	12,9	30,9	6,967	5,602	130,2	21,94	21,86	22,99	1,02	0,98
P-1564	lip.17	545	12,7	7,36	5,1	288	0,09	0,03	0,012	10,2	9,5	16,3	25,9	6,545	2,229	96,69	18,4	13,60	13,57	1,30	1,71
	srp.17	544	13,8	7,59	5,8	288	<0,01	<0,01	0,013	3,1	8,6	15,8	28,6	5,478	2,278	101,8	18,64	19,11	19,14	4,11	3,81
	kol.17	542	12,8	7,37	6,5	311	0,04	0,03	0,013	5,1	6,9	13,7	25,1	5,428	2,391	93,47	19,63	15,41	15,42	1,95	1,55
	ruj.17	534	13,2	7,36	5,4	313	<0,01	0,09	0,015	5,5	8,9	13,5	26,2	5,344	2,244	88,81	19,71	15,11	16,02	1,74	1,02
PDS-5	lip.17	680	12,3	7,25	7,4	312	0,1	0,02	0,015	12,2	20,1	209,8	67,5	6,848	0,498	131,7	19,87	15,30	12,67	0,40	0,34
	srp.17	680	12,6	7,33	7,4	296	<0,01	<0,01	0,002	3,4	14,3	148,9	28,8	5,82	0,572	134,3	19,49	17,03	16,00	2,00	0,44
	kol.17	670	12,4	7,26	7,6	327	0,05	<0,01	0,003	10,7	19,5	132,9	33,8	5,878	0,56	131	21,45	16,44	16,27	0,41	0,42
	ruj.17	673	12,5	7,25	8,7	347	2,55	0,04	0,01	10,9	15,7	114,5	28,5	5,847	0,411	117,7	21,3	16,49	17,01	0,45	1,47
PDS-6	lip.17	744	13	7,13	7,3	358	0,13	0,01	0,013	12,6	12,7	109,5	23,6	9,695	2,631	149,7	19,91	15,50	17,42	1,00	1,72
	srp.17	741	12,2	7,12	8,6	342	<0,01	<0,01	0,019	5,8	11,5	88,7	19,8	8,465	2,959	146,3	20,57	23,72	15,48	2,89	2,51
	kol.17	725	12,1	7,06	8,6	398	0,08	<0,01	0,004	11,8	19,2	122,8	28,2	8,075	2,121	146,5	21,1	18,40	17,48	0,79	0,85
	ruj.17	719	12,1	7,12	8,6	386	0,09	0,03	0,009	11,6	15,4	112,9	23,6	7,899	2,129	131,1	21,2	18,51	18,59	0,57	0,75
PDS-7	lip.17	730	12,4	7,76	6,6	315	0,11	<0,01	0,008	12,6	17,6	153,2	26	5,985	1,138	60,68	25,39	13,10	13,23	1,00	0,96
	srp.17	752	12,8	7,01	8,5	320	<0,01	<0,01	0,005	5,1	16,5	153,7	24,5	4,997	0,991	148,9	21,95	17,02	16,58	0,68	0,50
	kol.17	756	12,8	7,17	10,5	340	0,06	0,01	0,044	12,6	27,1	175,7	34,9	4,806	0,995	151,1	22,22	16,73	16,58	0,57	0,48
	ruj.17	742	12,7	7,26	10	307	3,5	0,02	0,003	12,4	22,3	174,5	30,2	4,917	0,874	127,5	21,76	16,73	16,60	0,72	0,84

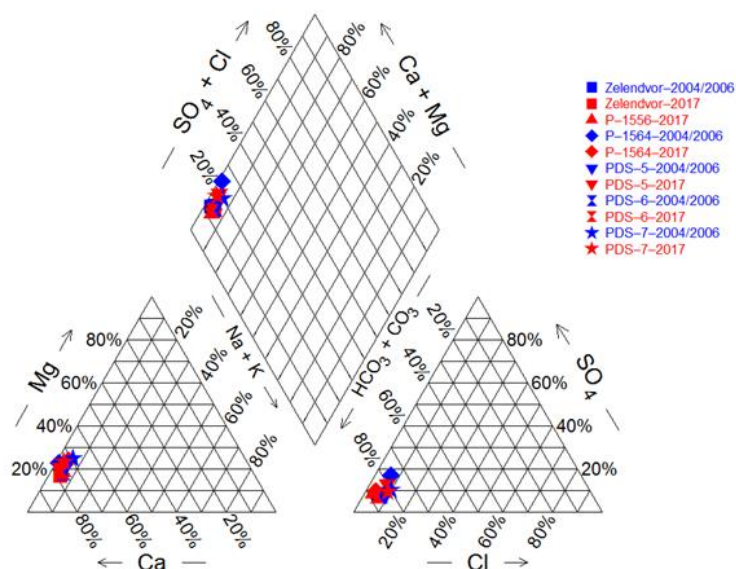
Tablica 3. Rezultati fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih mjerenja u uzorcima podzemnih voda u periodu od prosinca 2004. do lipnja 2006.

NAZIV	DATUM	EC	TDS	T	pH	O ₂	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻ -P
	(mj/god)	(μS/cm)	(mg/L)	(°C)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Zelendvor	pro.04	699	328	11,4	7,09		1,2	0,4	106	20	299	30	13,6	35,6	0,083	0,01	0,11
	vij.05	697	327	9,1	7,12		1,2	0,4	116	16	345	30	13,3	29,5	0,116	<0,01	0,08
	tra.05	666	314	10,6	7,2		1,2	0,4	108	21	307	29	13,3	45,8	0,257	0,02	0,25
	ruj.05	712	335	12,7	7,28		4,5	1,5	121	19	350	28	9,3	56,8	0,01	0,02	0,25
	pro.05	720	504	10,6	7,3		3,6	1,1	109	23	363	31	17,8	35,5	<0,001	0,2	0,09
	vij.06	713	499	8,9	7,25	6,4	1,3	0,8	90	16	248	20,4	13,9	53,4	0,157	0,45	0,02
	ožu.06	698	489	8,4	7,27	10	3,8	2,1	108	17,9	385	15,8	11,4	42	0,036	0,03	0,05
	tra.06	699	489	10,1	7,41	9,4	4,1	1,7	114	14,9	410	16,3	11	41	0,026	<0,01	0,04
	svi.06	696	487	10	7,5	8,2	4,8	1,3	109	16,1	395	16,6	11,4	41,2	0,309	0,04	0,02
	srp.06	701	491	12,6	7,34	8,6	11,2	2,5	103,9	16	345	17,6	12,4	42,1	0,099	0,06	0,01
PDS-5	ruj.06	699	487	13	7,2	6	10,5	3,2	84,4	10,9	275	20	30	42,5	0,96	<0,01	0,07
	pro.05	783	584	9,8	7,34		9,5	2,4	89	16	280	42	22,1	59,1	<0,001	0,2	0,07
	vij.06	791	554	8,6	7,06	6,7	4,3	1,1	113	18	300	31,5	21,6	87,5	0,076	0,02	0,09
	ožu.06	793	555	8,2	7,09	8	4,9	1,4	140	19,2	395	22,5	21	89,5	0,04	0,04	0,08
	tra.06	774	544	11,4	7,15	7,9	3,7	2,5	130	17,8	402	23,1	20	85,2	0,045	<0,01	0,07
	svi.06	786	550	13,5	7,1	7,4	5	1,4	159,4	25,2	538	22,2	20	86	0,009	<0,01	<0,01
	srp.06	773	540	15,7	7,43	7,7	14,3	1,4	104	18	345	21,4	20,6	82,6	0,001	0,02	0,01
PDS-6	ruj.06	771	540	15,3	7,45	7,1	10,5	1,8	93,5	16,5	285	24,5	30,1	98,6	0,004	0,01	0,01
	vij.06	802	561	9,8	7,31	5,8	4,8	2,3	116	18	305	31	19,5	64,5	0,038	<0,01	0,03
	ožu.06	801	560	9,9	7,26	7,7	5,3	2,3	134	18,9	390	22,4	15,3	57,5	0,018	0,04	<0,01
	tra.06	800	560	10,9	7,46	6,7	5,9	3,8	126	15,1	410	22,7	14,3	52,8	0,02	<0,01	0,1
	svi.06	797	558	12,7	7,52	6,4	5,8	2,4	134,4	17	480	21,4	14,2	53,5	0,315	0,13	0,02
	srp.06	793	555	12,8	7,39		12	4,2	103,6	17	345	21,5	15,5	51	0,033	0,06	0,01
	ruj.06	774	542	13,4	7,43	6,8	11,5	4,4	89,5	15,2	283	25,4	36,9	58,7	0,72	<0,01	0,01
PDS-7	vij.06	484	399	9,4	7,05	5,8	3,1	1,6	72	16	240	30	16,2	20	3,2	0,5	0,03
	ožu.06	485	339	8,8	7,14	4,3	3,3	1,5	74,9	16,6	260	28	14,6	3	27,8	0,7	0,03
	tra.06	479	335	11,6	7,32	3,5	3,5	1,7	73,9	15,8	280	22,3	14,1	3,1	20	0,8	0,08
	svi.06	477	334	12,4	7,47	2,7	3,2	1,5	62,1	14,6	200	22,7	14,2	3,4	32	0,36	0,03
	srp.06	470	329	14,9	7,93	3,4	10,6	3,3	75,8	14	280	21,9	14,9	31,2	17,9	0,6	0,03
	ruj.06	464	325	14,4	7,94	4,4	9,9	3,4	63,6	13,6	252	25,4	36,6	4,7	39,4	0,8	<0,01

Preuzeto (Marković, 2007.)

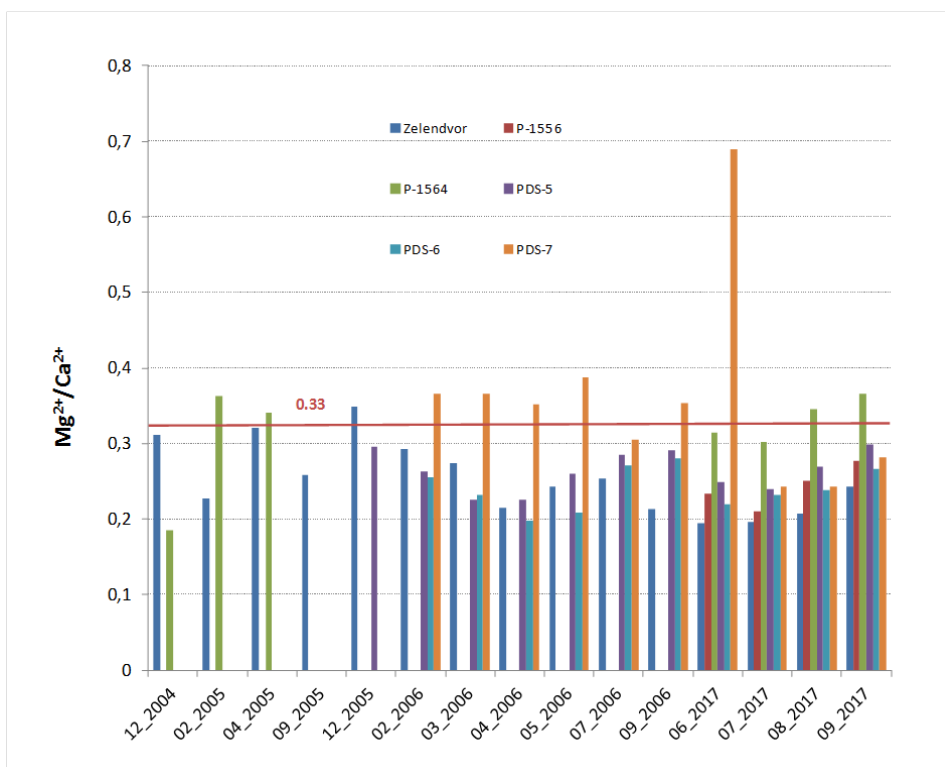
Hidrokemijski facijes

Hidrokemijska obilježja podzemnih voda varaždinskog aluvijalnog vodonosnika posljedica su mineraloško-petrografskog sastava taloženog materijala. Prema osnovnom ionskom sastavu vode (uzete su u obzir srednje vrijednosti koncentracija) vidljivo je da podzemne vode na području Varaždina pripadaju Ca-HCO₃ (kalcijsko-hidrogenkarbonatnom) i CaMg-HCO₃ (kalcijsko-magnezijsko hidrogenkarbonatnom) hidrokemijskom facijesu što je prikazano Piperovim dijagramom. (slika 9). U lijevom trokutu nalaze se postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih kationa (Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ i K⁺), a u desnom postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih aniona (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ i CO₃²⁻). U središtu se nalazi romb na čijim su suprotnim stranicama nanese sume postotnih udjela ekvivalenata grupe kationa i aniona. Položaj točaka u trokutima i položaj zajedničke točke u rombu određuje facijes kojem pripada analizirani uzorak.



Slika 9. Piperov dijagram podzemnih voda.

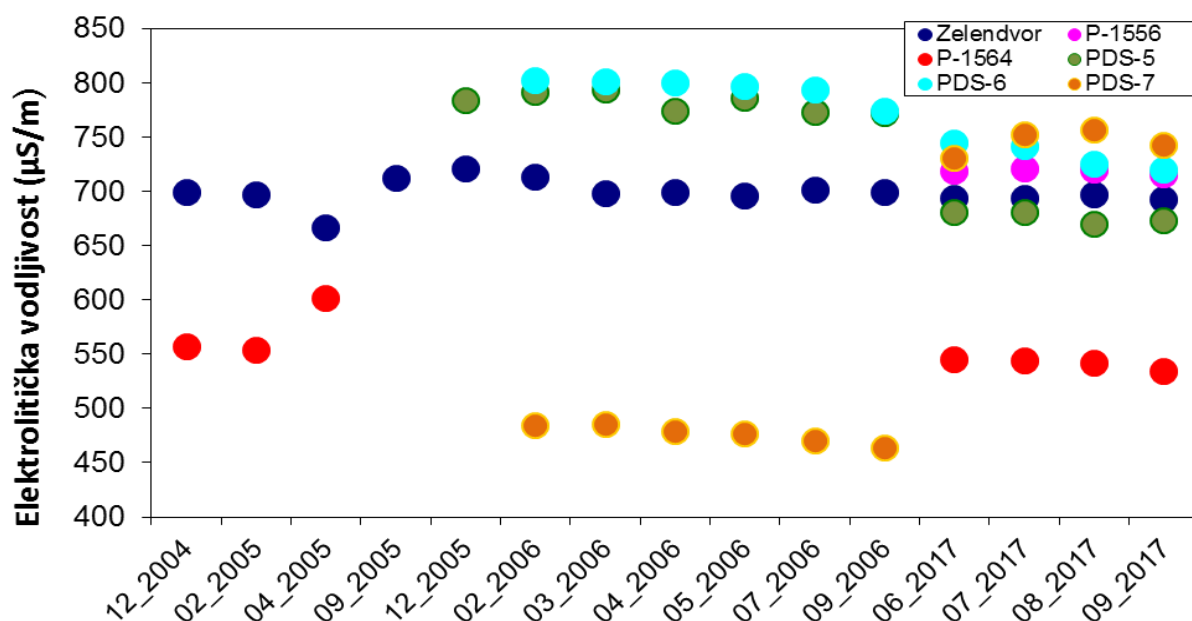
Također, molarni odnos Mg^{2+}/Ca^{2+} upućuje da na priljevnom području piezometara dolazi do otapanja kalcita i dolomita te da je u pojedinim područjima piezometara kao što je PDS-7, P-1564 i PDS-6 nešto veći utjecaj otapanja dolomita (slika 10).



Slika 10. Odnos magnezija i kalcija u uzorkovanim podzemnim vodama.

Elektrolitička vodljivost

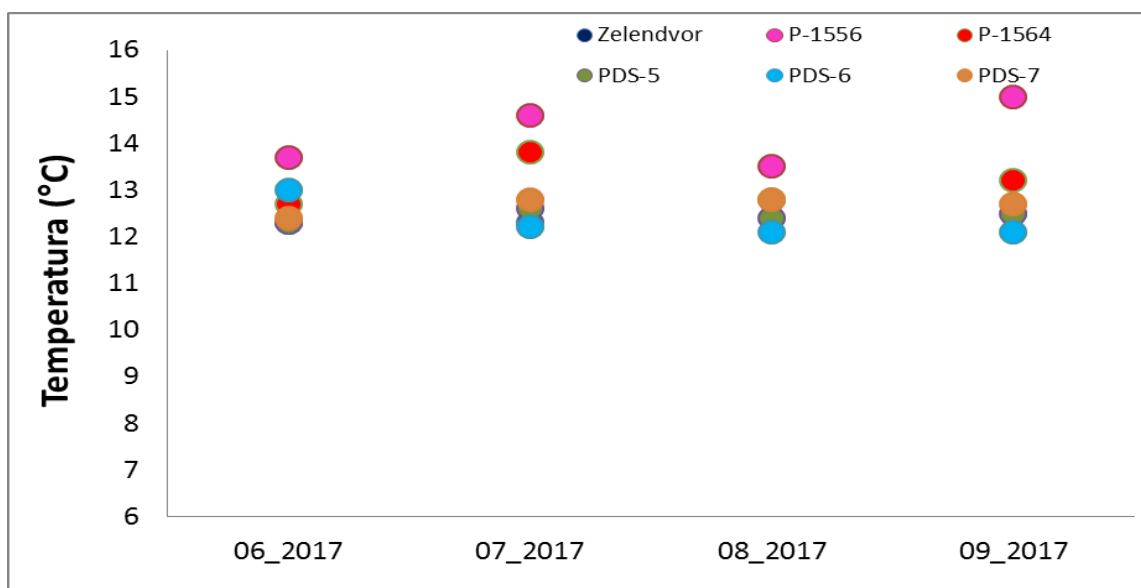
Elektrolitičke vodljivosti koje su izmjerene na varaždinskom području u periodu od prosinca 2004. godine do rujna 2006. te od lipnja do rujna 2017. su bile u intervalu od 464 do 802 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (slika 11). Uzorak PDS-7 imao je najnižu elektrolitičku vodljivost kroz sve mjesece mjerenja u 2006. godini (do 477 $\mu\text{S}/\text{cm}$), dok se u 2017. izmjerene vrijednosti su povećane (od 730 do 756 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Najviše izmjerene vrijednosti izmjerene su u uzorku PDS-6 (802 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Najniže izmjerene vrijednosti od lipnja do rujna 2017. bile su u uzorku P-1564, točnije od 542 do 545 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sva ostala mjerenja u tom periodu kreću se u intervalu od 670 do 736 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Slika 11. Elektrolitička vodljivost podzemnih voda varaždinskog područja.

Temperatura

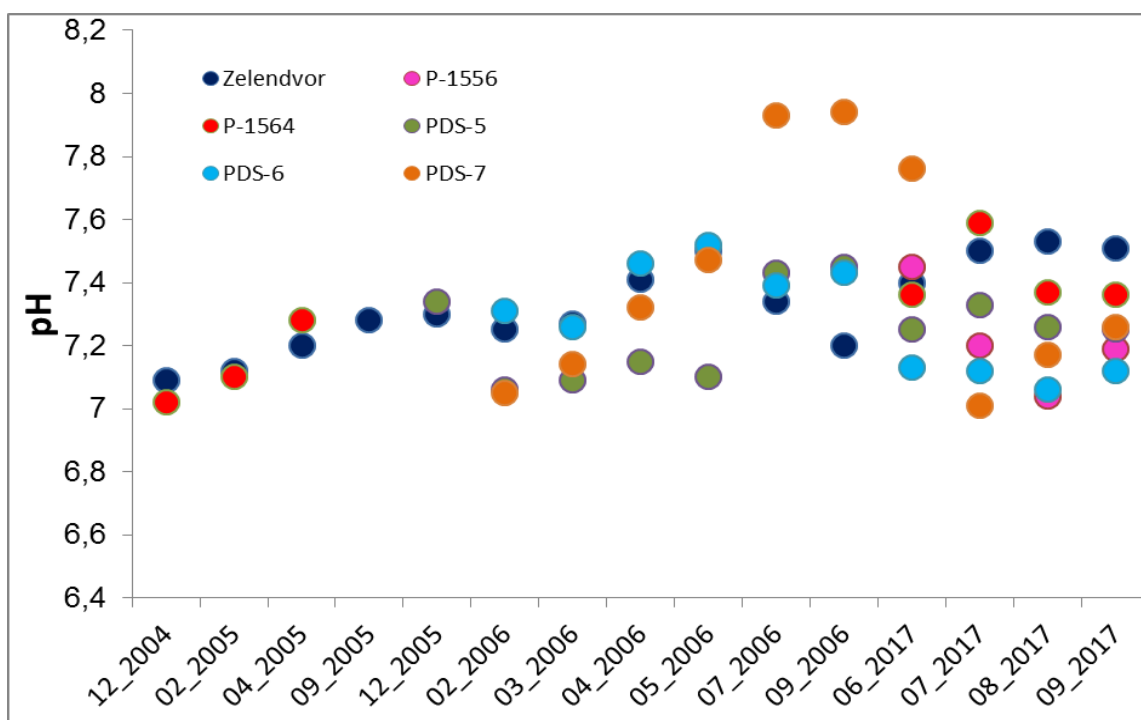
Temperature podzemnih voda mjerene u periodu od lipnja do rujna 2017. kreću se od 12,1 do 15 °C (slika 12). Najviša zabilježena temperatura izmjerena je u uzorku piezometra P-1556 u rujnu 2017. (15 °C), a najniža u piezometru PDS-6 u kolovozu i rujnu (12,1 °C).



Slika 12. Temperatura izmjerena u piezometrima varaždinskog područja u periodu od lipnja do rujna 2017.

pH

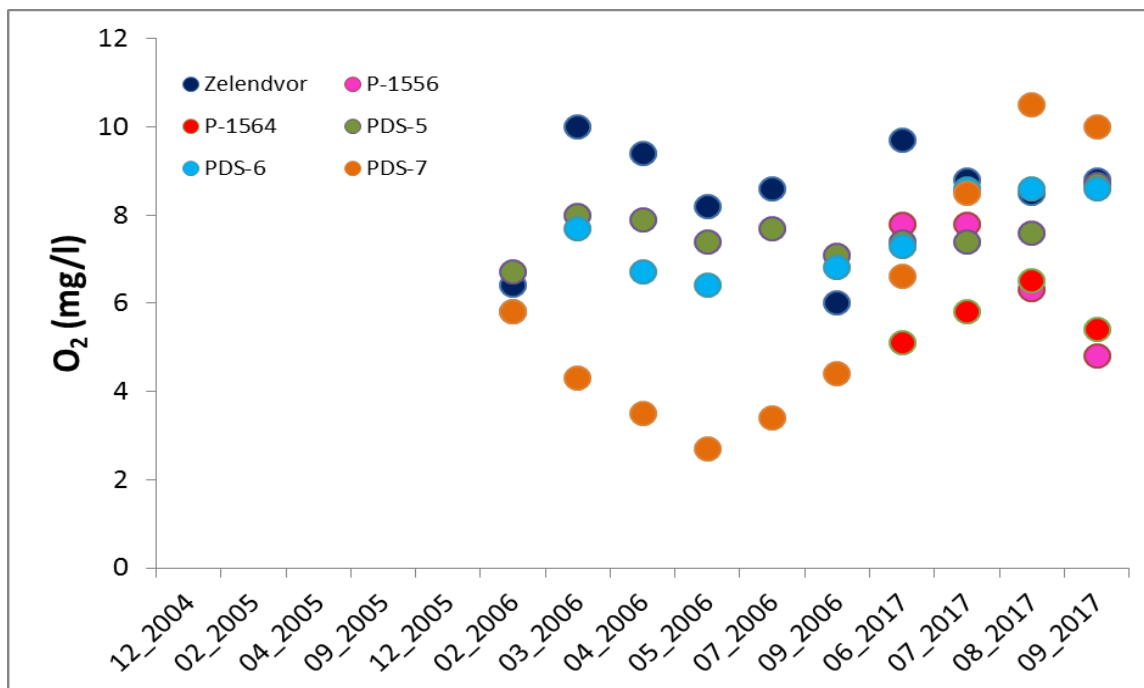
Izmjereni pH nalazi se u intervalu od 7,01 do 7,94 (slika 13). Izmjerene vrijednosti upućuju da se radi o neutralnim do slabo alkalnim vodama. Najviše izmjerene vrijednosti izmjerene su u uzorku piezometra PDS-7 u srpnju i rujnu 2006. (7,93 i 7,94), a najniže u istom piezometru u srpnju 2017 (7,01).



Slika 13. pH vrijednosti varaždinskih podzemnih voda.

Koncentracije otopljenog kisika u podzemnim vodama

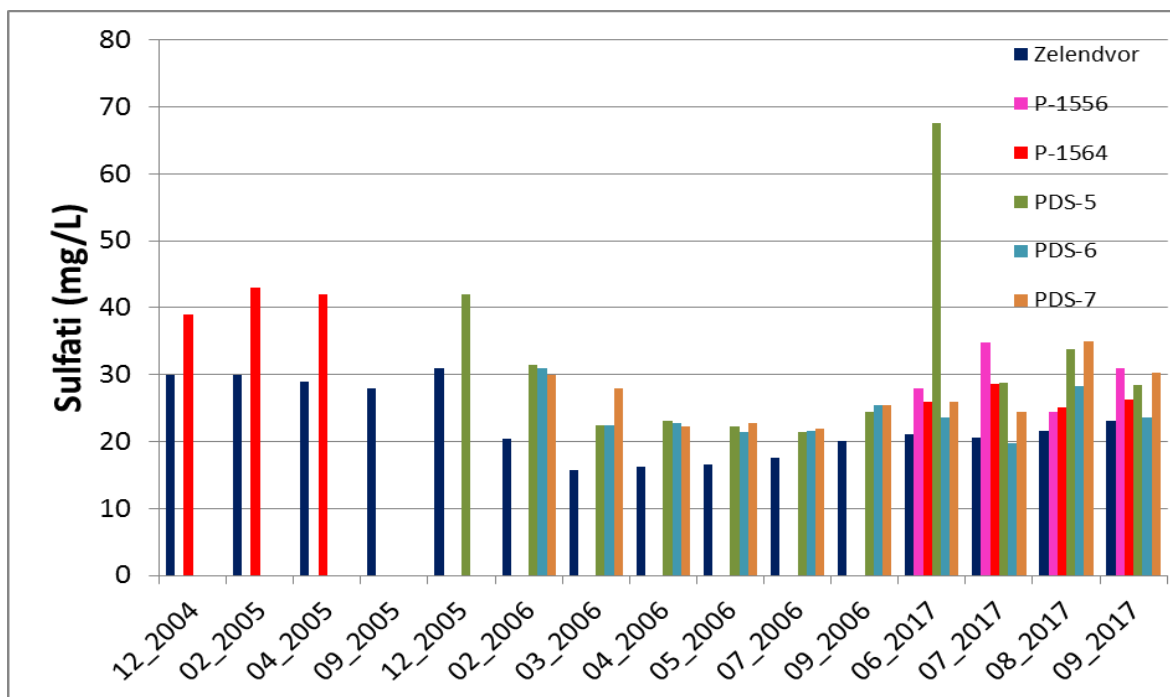
Koncentracije otopljenog kisika u podzemnim vodama varaždinskog područja mjerena je od veljače 2006. do rujna 2006. godine te su varirale od 2,7 do 10 mg/L. Ista mjerenja ponovljena su u periodu od lipnja do rujna 2017. godine i kretale su se od 4,8 do 10,5 mg/L (Marković 2007). (slika 14).



Slika 14. Koncentracije otopljenog kisika u podzemnim vodama.

Sulfati

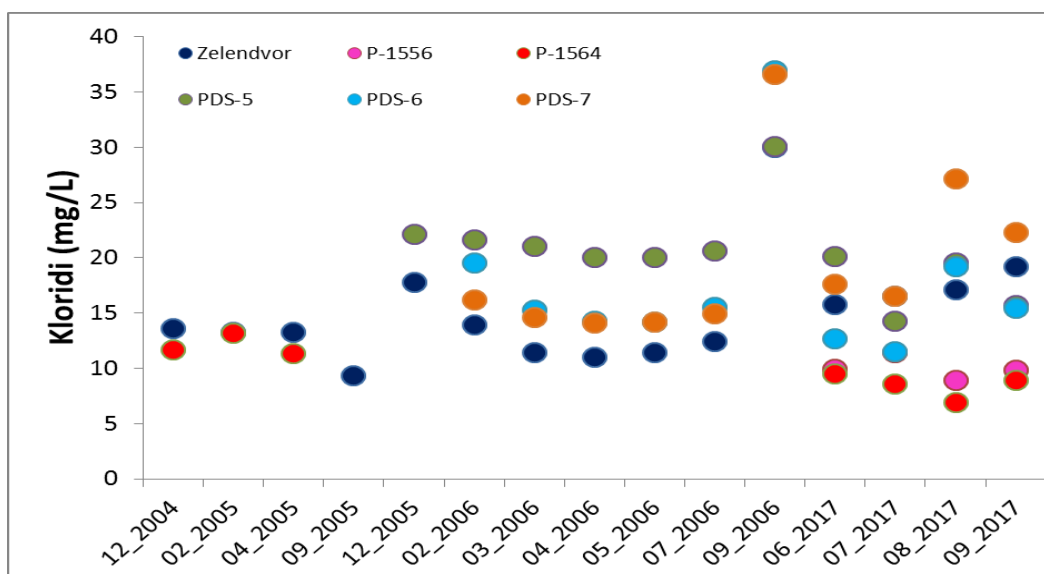
Koncentracije sulfata podzemnih voda istraživanog područja varirale su od 15,8 do 67,5 mg/L (slika 15). Najmanje koncentracije izmjerene su u piezometru Zelendvor u rujnu 2006. godine. Najveća izmjerena koncentracija sulfata u podzemnim vodama istraživanog područja u periodu od lipnja do rujna 2017. iznosila je 67,5 mg/L. Ta koncentracija pojavljivala se u lipnju u piezometru PDS-5. Ostale izmjerene koncentracije kretale su se od 19,8 do 34,9 mg/L. Izmjerene koncentracije ne prelaze maksimalno dopuštena koncentraciju za sulfate koja iznosi 250 mg/l.



Slika 15. Raspodjela koncentracija sulfata u podzemnim vodama uzorkovanim u varaždinskom području.

Kloridi

Koncentracije korida od prosinca 2004. do rujna 2006. variraju od 9,3 do 36,9 mg/L, a koncentracije izmjerene od lipnja do rujna 2017. godine variraju od 6,9 do 27,1 mg/L (slika 16.). Najviše koncentracije izmjerene su u rujnu 2006. u piezometru PDS-6 i PDS-7, dok se su najniže izmjerene u kolovozu 2017. u piezometru P-1564.

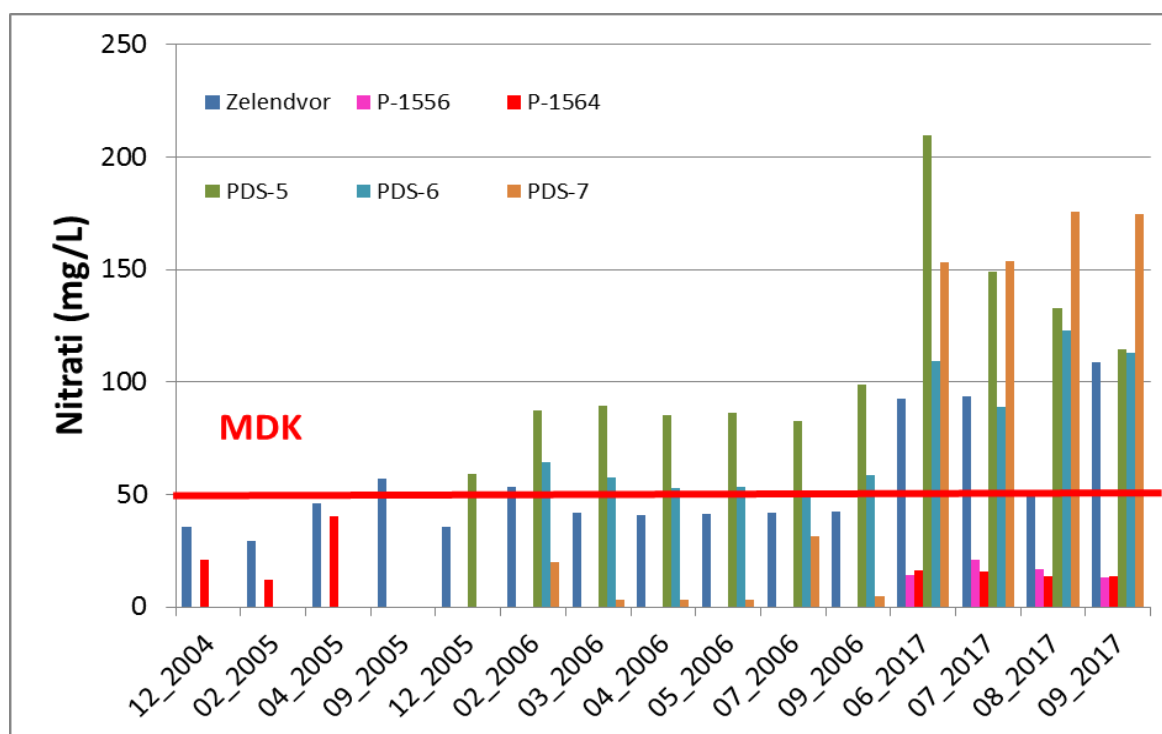


Slika 16. Koncentracije Cl⁻ (mg/L) podzemnih voda u varaždinskom području.

Koncentracije nitrata u podzemnim vodama

Izmjerene koncentracije nitrata u podzemnim vodama u varaždinskom području u periodu od prosinca 2004. do rujna 2006. godine te od lipnja do rujna 2017. godine u pojedinim piezometrima prelaze maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) (slika17). MDK za koncentracije nitrata u podzemnim vodama iznosi 50 mg/L. U periodu od prosinca 2004 do rujna 2006. više koncentracije izmjerene su u piezometrima Zelendvor, PDS-5, PDS-6 i prelaze MDK. Dok koncentracije u piezometrima PDS-7 i P-1564 ne prelaze MDK.

Koncentracije izmjerene od lipnja do rujna 2017. godine u piezometrima PDS-7, Zelendvor, PDS-5 i PDS-6 prelaze maksimalno dopuštene koncentracije. Najviša koncentracija NO_3 izmjerena je u lipnju u piezometru PDS-5 i iznosi 209,8 mg/L. U piezometrima P-1556 i P-1564 u tom periodu koncentracije su vrlo niske i ne prelaze MDK. Od 2006. do 2017. godine došlo je do značajnog porasta koncentracije nitrata na istraživanom području.

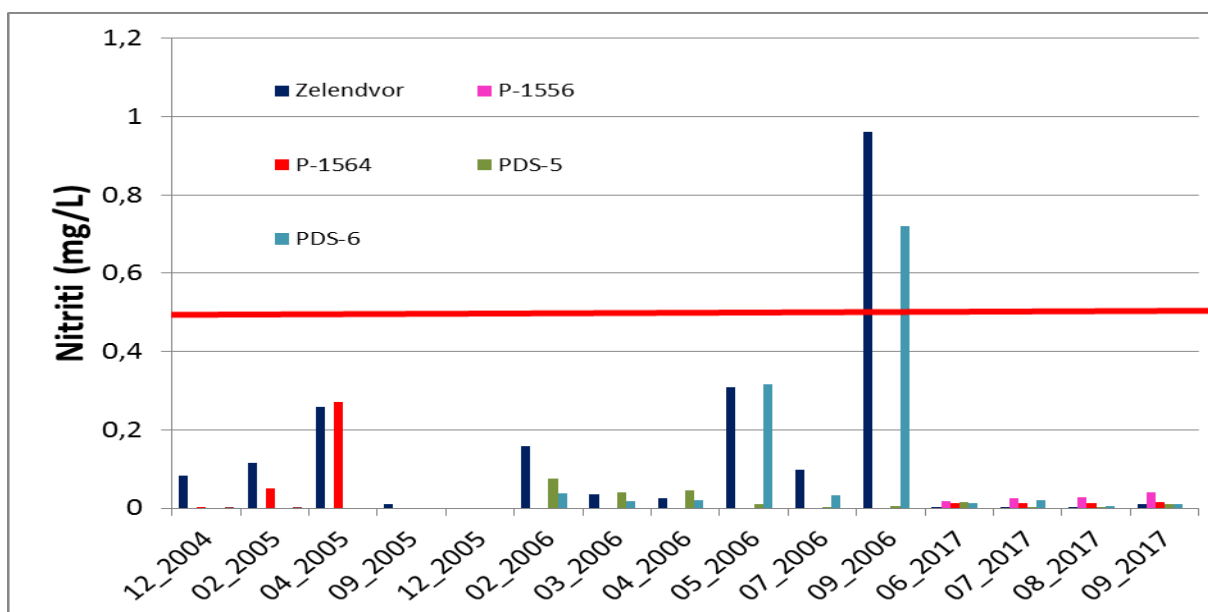


Slika 17. Izmjerene koncentracije nitrata u podzemnim vodama varaždinskog područja.

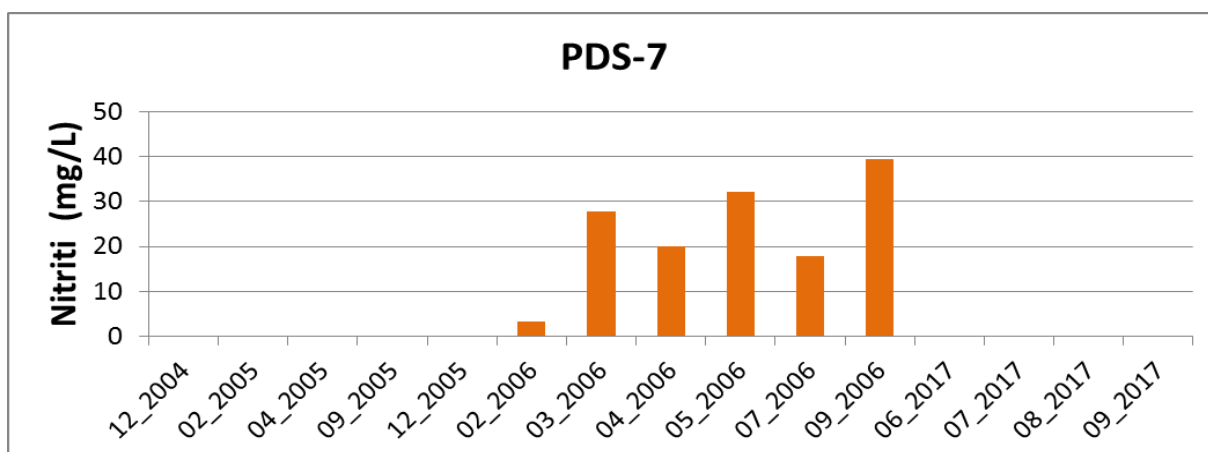
Koncentracije nitrita u podzemnim vodama

Koncentracije nitrita u podzemnim vodama varaždinskog područja nalaze se u intervalu od $> 0,001$ do $39,40 \text{ mg/L}$ (slika 18). U periodu od prosinca 2004 do rujna 2006. koncentracije nitrita u svim piezometrima, osim PDS-5, nisu prelazile granice MDK. Izmjerene koncentracije NO_2^- podzemnih voda izmjerene u periodu od lipnja do rujna 2017. variraju od $0,001$ do $0,044 \text{ mg/L}$ te ne prelaze maksimalno dopuštene koncentracije.

Piezometar PDS-7 ističe se visokim koncentracijama u 2006. godini koje dosežu koncentraciju od $39,40 \text{ mg/L}$ (slika 19).



Slika 18. Koncentracije NO_2^- (mg/L) podzemnih voda u varaždinskom području.

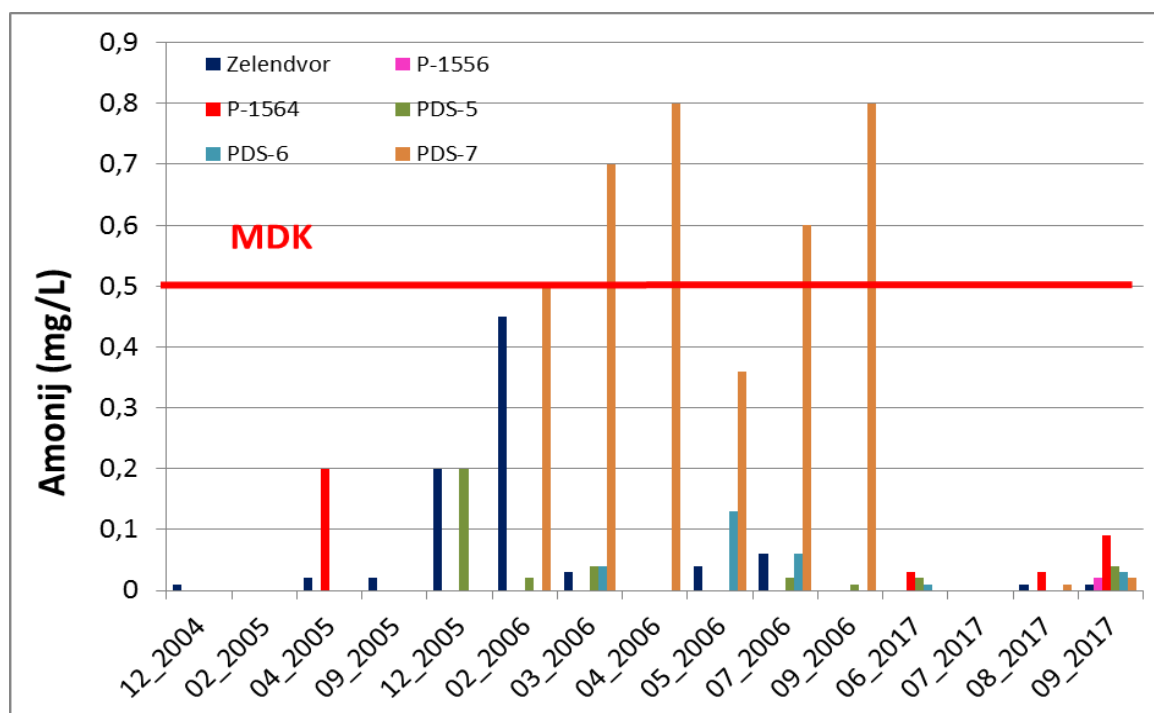


Slika 19. Koncentracije NO_2^- (mg/L) podzemnih voda piezometra PDS-7.

Amonij

Izmjerene koncentracije amonija u uzorkovanim vodama područja istraživanja kreću se u intervalu od 0,01 do 0,8 mg/L (slika 20). Podzemne vode iz piezometra PDS-7 u veljači, ožujku, travnju, srpnju i rujnu 2006. Prelazile su maksimalne dopuštene koncentracije od 0,5 mg/L. Koncentracije podzemne vode iz piezometra Zelendvor u veljači 2006. godine ne prelaze MDK, ali su povišene.

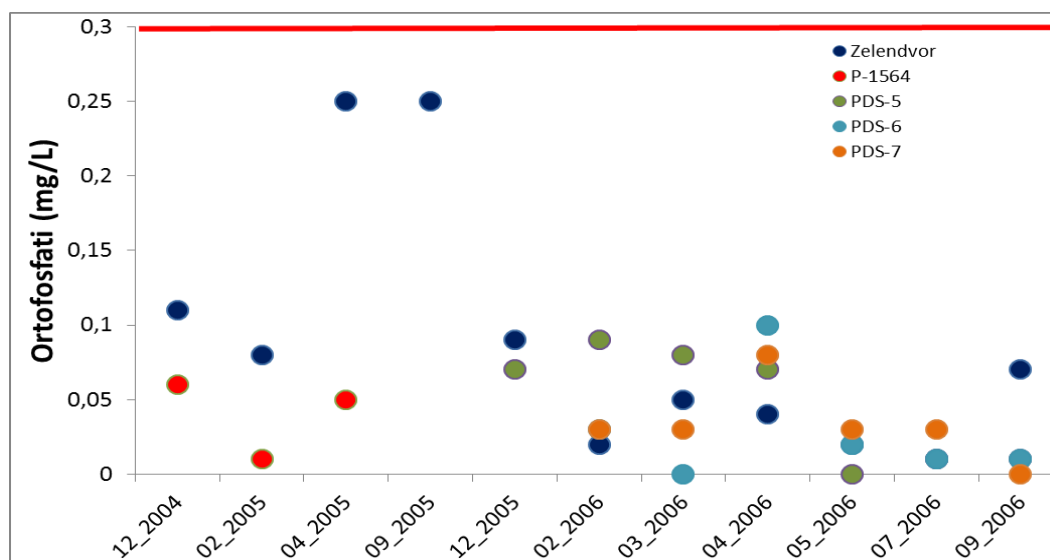
Koncentracije izmjerene od lipnja od rujna 2017. godine nalazile su se u intervalu od <0,01 do 0,09 mg/L i nisu prelazile maksimalno dopuštene koncentracije.



Slika 20. Koncentracije NH_4^+ (mg/L) podzemnih voda u varaždinskom području.

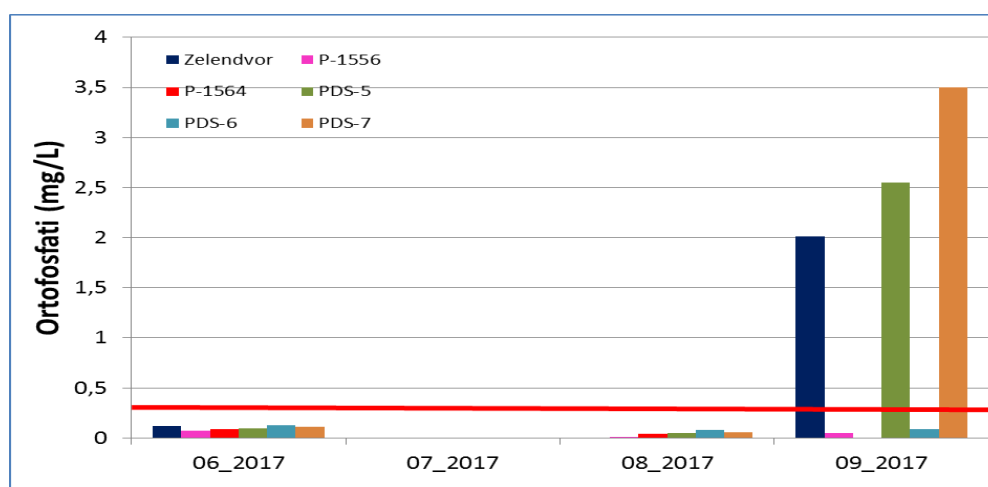
Ortofosfati

Izmjerene vrijednosti koncentracija ortofosfata u piezometrima varaždinskog područja u periodu od prosinca 2004. do rujna 2006. variraju od <0,01 do 0,25 mg/L (slika 21). Najviše vrijednosti od 0,25 mg /L doseže podzemna voda iz piezometra Zelendvor u travnju i rujnu 2005.



Slika 21. Koncentracija ortofosfata u varaždinskom području u periodu od prosinca 2004. do rujna 2006.

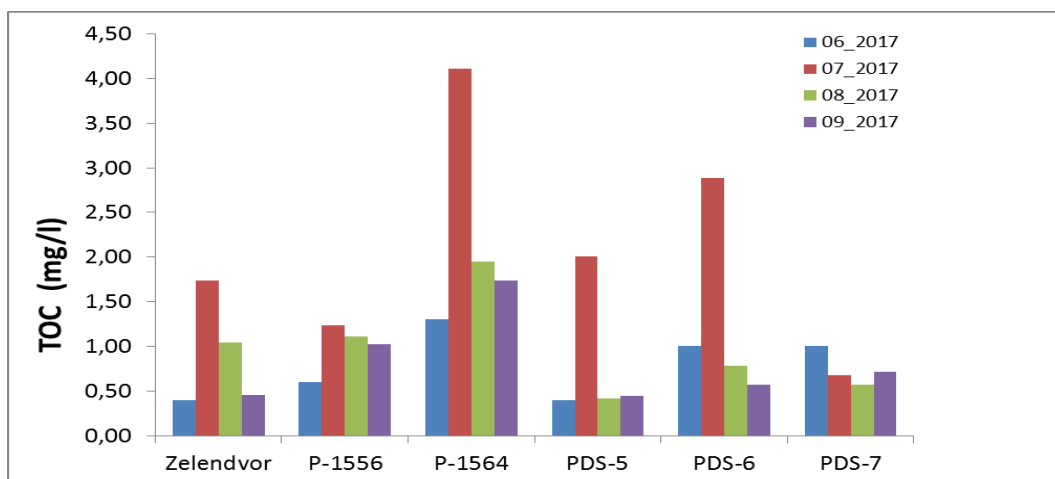
Koncentracije ortofosfata u podzemnim vodama istraživanog područja u periodu od lipnja do rujna 2017. kreću se u intervalu od <0,01 do 3,5 mg/L (slika 22). U rujnu 2017. godine koncentracije ortofosfata u piezometrima Zelendvor, PDS-5 i PDS-7 naglo su porasle i kreću se od 2,01 mg/L (Zelendvor) do 3,5 mg/L (PDS-7).



Slika 22. Koncentracije ortofosfata u varaždinskom području u periodu od lipnja do rujna 2017.

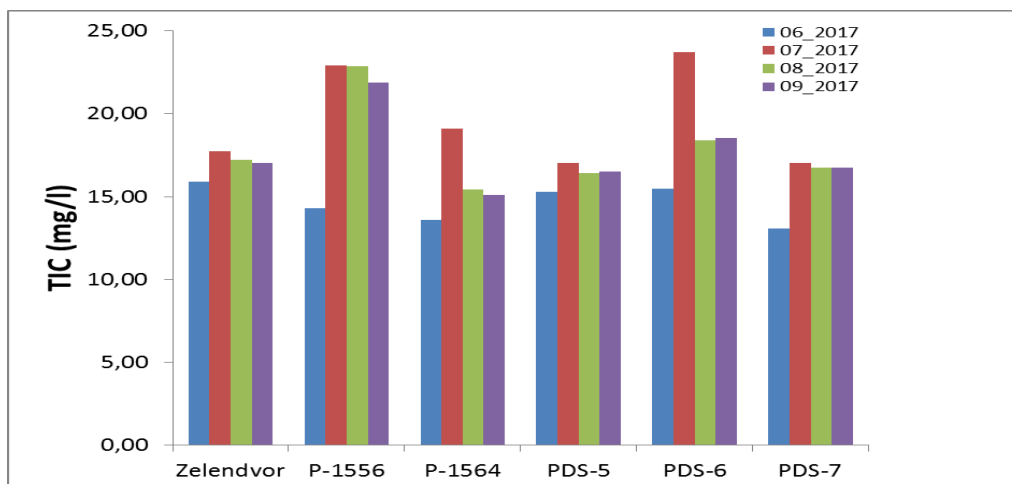
Ukupni organski i anorganski ugljik

Ukupni organski ugljik (TOC) mjereno je u podzemnim vodama varaždinskog područja u periodu od lipnja do rujna 2017. godine (slika 23). Najviše ukupnog organskog ugljika izmjereno je u piezometru P-1564 u srpnju 2017. (4,11 mg/l), dok se ostale koncentracije kreću u intervalu od 0,4 do 2,00 mg/l. U piezometrima Zelendvor, P-1564, P-1556, PDS-5 i PDS-6 nešto veće koncentracije zabilježene su u srpnju.



Slika 23. Ukupni organski ugljik mjereno u podzemnim vodama varaždinskog područja.

Ukupni anorganski ugljik mjereno je, također, u periodu od lipnja do rujna 2017. godine u podzemnim vodama varaždinskog područja. Najviše koncentracije izmjerene su u piezometrima PDS-6 (23,72 mg/l) te P-1556 (22,88 i 22,92 mg/l). Nešto veće koncentracije zabilježene su u srpnju i kolovozu (slika 24). Koncentracije ukupnog anorganskog ugljika znatno su veće od koncentracije ukupnog organskog ugljika.



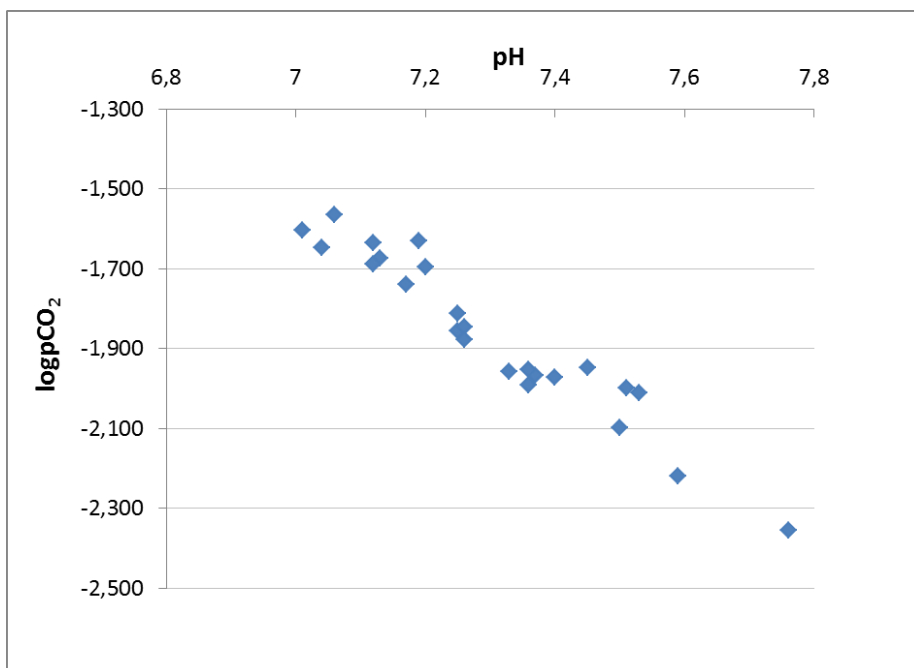
Slika 24. Ukupni anorganski ugljik mjereno u podzemnim vodama varaždinskog područja.

DISKUSIJA

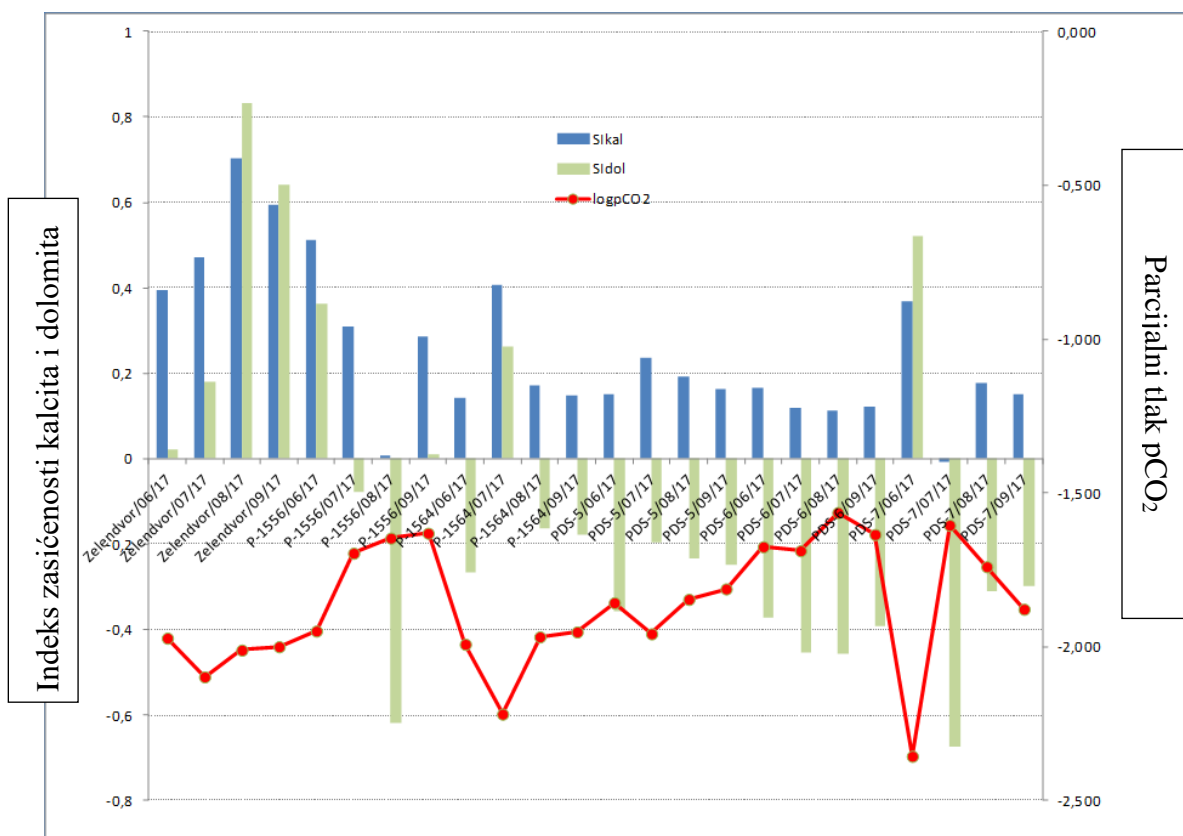
Električna vodljivost proporcionalna je količini otopljenih tvari u vodi, pa tako povećana elektrolitička vodljivost u pojedinim uzorcima ukazuje na veću količinu otopljenih tvari. Najveća promjena u vrijednostima elektrolitičke vodljivosti od 2006. do 2017. godine primijećena je u piezometru PDS-7. Dok su u 2006. vrijednosti dosežale do 477 $\mu\text{S}/\text{cm}$, u 2017. vrijednosti se povećavaju od 730 do 756 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ti rezultati ukazuju na mogući antropogeni utjecaj, utjecaj otpadnih voda iz domaćinstava koja se nalaze uzvodno od navedenih piezometara (na koje ukazuju visoke koncentracije ortofosfata) te polja kukuruza i žitarica koja se gnoje radi većeg prinosa. Piezometar P-1564 pokazuje nešto niže električne vodljivosti od ostalih piezometara kroz sve mjesece mjerenja. No, mjerenja u piezometru P-1564 provodila su se samo kroz tri mjeseca (od prosinca 2004 - do travnja 2005.) te kroz ljetne mjesece u 2017. godini.

Temperatura podzemne vode ukazuje na srednju godišnju temperaturu područja prihranjivanja vodonosnika. Nešto više temperature zabilježene u piezometru P-1556 u odnosu na ostale su posljedica utjecaja rijeke Drave jer se tijekom ljetnih mjeseci voda u rijeci zagrijava. Stoga je temperatura odličan parametar za trasiranje brzine utjecaja površinskog toka na prihranjivanje vodonosnika.

pH podzemnih voda ovisi o sezonskim promjenama količine oborina te količini navodnjavanja i količini otopljenog CO_2 u podzemnoj vodi (slika 25). Što je veća koncentracija otopljenog CO_2 u podzemnoj vodi pH podzemnih voda je niži te se poboljšava otapanje karbonata (slika 25 i 26). Na temelju prikazanih slika možemo zaključiti da promjena pH i otopljenog CO_2 utječe na otapanje i taloženje karbonatnih minerala.



Slika 25. Korelacija izmjerenog pH i $\log p\text{CO}_2$.

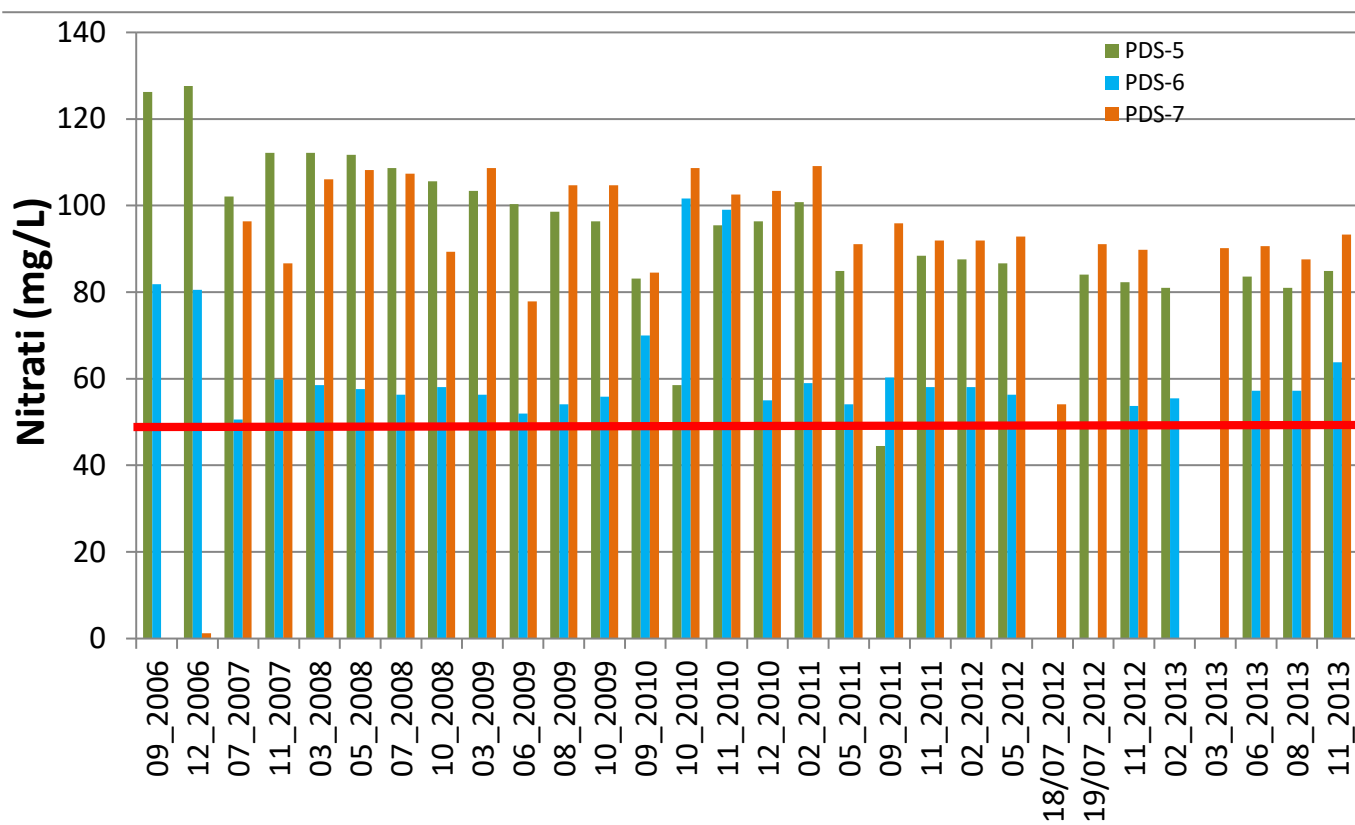


Slika 26. Utjecaj otapanja i taloženja karbonatnih minerala na koncentracije otopljenog CO_2 gdje je SI_{kal} indeks zasićenosti kalcita; SI_{dol} indeks zasićenosti dolomita; $\log p\text{CO}_2$ logaritam parcijalnog tlaka CO_2 .

Udio kisika u podzemnim vodama varira kroz sve mjerene mjesece. Piezometar PDS-7 u 2006. godini ima znatno manje koncentracije otopljenog kisika u vodi od ostalih piezometara. Razlog tomu može biti povećano trošenje kisika na oksidaciju organske tvari. Udio kisika u podzemnim vodama mijenja se s obzirom na vegetacijski ciklus, odnosno na viši ili niži sadržaj organske tvari u vodi. Prilikom procesa oksidacije organske tvari troši se kisik iz podzemnih voda, a proporcionalno s time dolazi do smanjenja udjela kisika u vodi.

Koncentracije nitrata izmjerene u prikupljenim uzorcima podzemnih voda na istraživanom području ukazuju na povišene, a ponekad i na visoke koncentracije nitrata koje prelaze maksimalno dopuštene koncentracije. Koncentracije izmjerene 2017. u piezometru PDS-5 u svim mjesecima mjerenja prelaze MDK. Na tom području intenzivnija je proizvodnja kupusa, koji zahtjeva veće količine dušičnih gnojiva. Povećano prihranjivanje i navodnjavanje, koje pospješuje ispiranje nitrata iz gnojiva u tlo, mogu biti razlog visokim koncentracijama nitrata koje prelaze MDK. Također na koncentracije nitrata utjecaj imaju temperatura, pH i postojanje različitih mikroorganizama. U lipnju 2017. godine koncentracija nitrata u piezometru PDS-5 dosegla je vrijednost od 209,8 mg/L. Piezometri PDS-7, Zelendvor, PDS-6 u ljetnim mjesecima 2017. također bilježe koncentracije nitrata veće od MDK. Uzrok tako visokim koncentracijama može biti intenzivno navodnjavanje i prihranjivanje biljaka. Svi navedeni piezometri nalaze se u blizini poljoprivrednih zemljišta gdje se uzgajaju uglavnom kukuruz ili pšenica. Iako se razvoj poljoprivredno aktivnih zemljišta postepeno smanjuje, mjerene vrijednosti koncentracija nitrata u 2017. godini znatno su veće u odnosu na koncentracije mjerene kroz 2005. i 2006. godinu.

Nacionalni monitoring Hrvatskih voda također je mjerio koncentracije nitrata u piezometrima PDS-5, PDS-6 i PDS-7 u periodu od rujna 2006. do studenog 2013. (slika 27.) Kao i u prethodno prikazanim mjerenjima, rezultati ovog mjerenja prikazivali su vrlo visoke koncentracije nitrata koje su prelazile maksimalno dopuštene koncentracije. Najveća izmjerena vrijednost dosegala je 127,6 mg/L, dok je najniža vrijednost bila 1,188 mg/L (prosinac 2006.).



Slika 27. Koncentracije nitrata mjerene u periodu od 2006. do 2013. (Nacionalni monitoring hrvatskih voda, 2018.).

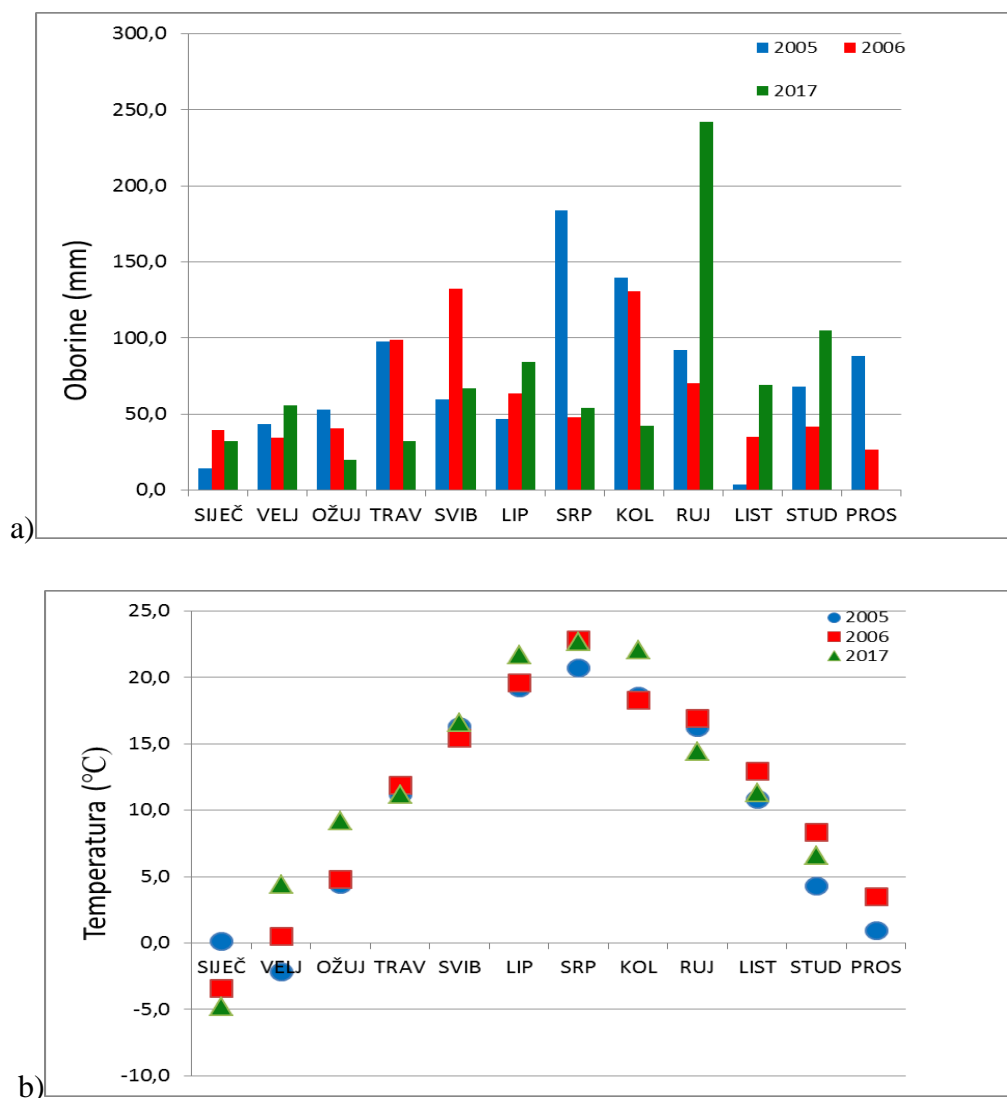
Koncentracije nitrita mjerene na istraživanom području u periodu od lipnja do srpnja 2017. godine nisu prelazile MDK, dok su se tijekom mjerenja u periodu od prosinca 2004. do rujna 2006. pojavljivale više koncentracije nitrita koje su prelazile MDK vrijednosti. U rujnu 2006. godine vrijednosti koncentracije nitrita u piezometrima Zelendvor (0,96 mg/L) i PDS-6 (0,72 mg/L) prelazile su maksimalno dopuštene koncentracije, također zapažena je izrazito visoka koncentracija nitrita u piezometru PDS-7 (od 3.3 do 39.4 mg/l) u svim mjenim mjesecima 2006. Uočena je ovisnost koncentracija nitrita o hidrološkim uvjetima za vrijeme uzimanja uzoraka: niže koncentracije u sušnom razdoblju, a više u vlažnom (Marković, 2007). Na povećanje koncentracije nitrita utječe proces denitrifikacije koji je ovisan o promjeni sadržaja kisika u tlu i vodi, sadržaju organske tvari u tlu i vodi te prisutnost sulfida u sedimentu koji izgrađuje vodonosnik. Proces oksidacije organske tvari i sulfida "troši" kisik iz vode i tla pa nastaju redukcijski uvjeti koji omogućuju proces denitrifikacije.

Koncentracije amonija podzemne vode uzorkovane iz piezometra PDS-7 prelazile su MDK vrijednosti u veljači, ožujku, travnju, srpnju i rujnu 2006., dok koncentracije podzemne

vode iz piezometra Zelendvor u veljači 2006. godine nisu prelazile MDK, ali su bile povišene. Uzrok povišenim koncentracijama amonijaka može biti utjecaj kanalizacijskih voda i prirodnih gnojiva na pojedine motrene vodne objekte. Općenito je poznato da kanalizacijske vode i prirodna gnojiva imaju visoke sadržaje amonija, a tijekom razgradnje organske tvari nastaje amonij (Keeny, 1986; Canter, 1987; Karr et al., 2001). Piezometar PDS-7 nalazi se u blizini pileće farme i njezina odlagališta. Nekontrolirano i prekomjerno odlaganje pilećeg gnojiva može uvelike utjecati na koncentracije amonija u podzemnim vodama. Piezometar Zelendvor nalazi se u blizini šume. Postoji mogućnost da je na povišene koncentracije amonija na tom području utjecalo taloženje i razgradnja lišća i ostalih organskih tvari.

Mjerene koncentracije ortofosfata u podzemnim vodama na istraživanom području u rujnu 2017. godine bile su puno veće s obzirom na prethodna mjerenja. Koncentracije mjerene u periodu od prosinca 2004. do rujna 2006. nisu prelazile MDK vrijednosti, kao ni vrijednosti koncentracija mjerenih od lipnja do kolovoza 2017. U rujnu 2017. koncentracije ortofosfata mjerenih u piezometrima Zelendvor (2,01 mg/L), PDS-5 (2,55 mg/L) i PDS-7 (3,5 mg/L) uvelike su prelazile granicu MDK vrijednosti (0,3 mg/L) nakon prvih većih oborina. Visoke koncentracije ortofosfata mogu ukazivati na onečišćenje podzemne vode kanalizacijskim otpadnim vodama iz kućanstva. Na tim područjima postoji problem loše odvodnje otpadnih voda te se iste ispuštaju u obližnje kanale. U tom razdoblju pale su velike količine oborina koje su naglo povećale ispiranje ortofosfata iz otpadnih voda u podzemne.

Osim oborina na udio navedenih elemenata u podzemnim vodama velik utjecaj imaju i srednje mjesečne temperature zraka istraživanog područja (slika 28). Tijekom razdoblja veće količine oborina ispiranja hranjivih tvari s površine tla u podzemne vode su veća. U rujnu 2017. godine zabilježene su veće količine oborina, a koncentracije ortofosfata i nitrata naglo su porasle zbog površinskog ispiranja otpadnih voda iz kućanstva i umjetnih gnojiva. Iako tijekom sušnih ljetnih mjeseci kada su temperature visoke nema puno oborina, češća su prekomjerna navodnjavanja poljoprivrednih površina te je ispiranje hranjivih tvari i dalje moguće.



Slika 28. a) Mjesečne i godišnje količine oborina za grad Varaždin (mm) (DHMZ); b) Srednje mjesečne temperature zraka (°C) za grad Varaždin (DHMZ).

Kako bismo dobili bolji uvid u međusobne odnose i raspodjelu izmjerenih elementa parametri koji su mjereni tijekom 2017. godine podvrgnuti su dodatnim statističkim analizama: korelaciji i klaster analizi.

Korelacijska analiza ukazuje na ispiranje terena oborinama ili prekomjernim navodnjavanjem. Visoki korelacijski koeficijenti uočeni su između Cl^- i O_2 (0,86), HCO_3^- i TIC (0,90). Povišen korelacijski koeficijent (0,89) između Cl^- i NO_3^- upućuje na veliku ovisnost tih dviju komponenti, što nam može ukazivati na onečišćenje uzrokovano ispiranjem površine terena odnosno ispiranja s poljoprivrednih i urbanih površina. Također na utjecaj ispiranja onečišćenja s površine terena ukazuju visoki koeficijenti korelacije između otopljenog kisika i koncentracije ortofosfata te kisika s koncentracijama nitrata (slika 30). Jer

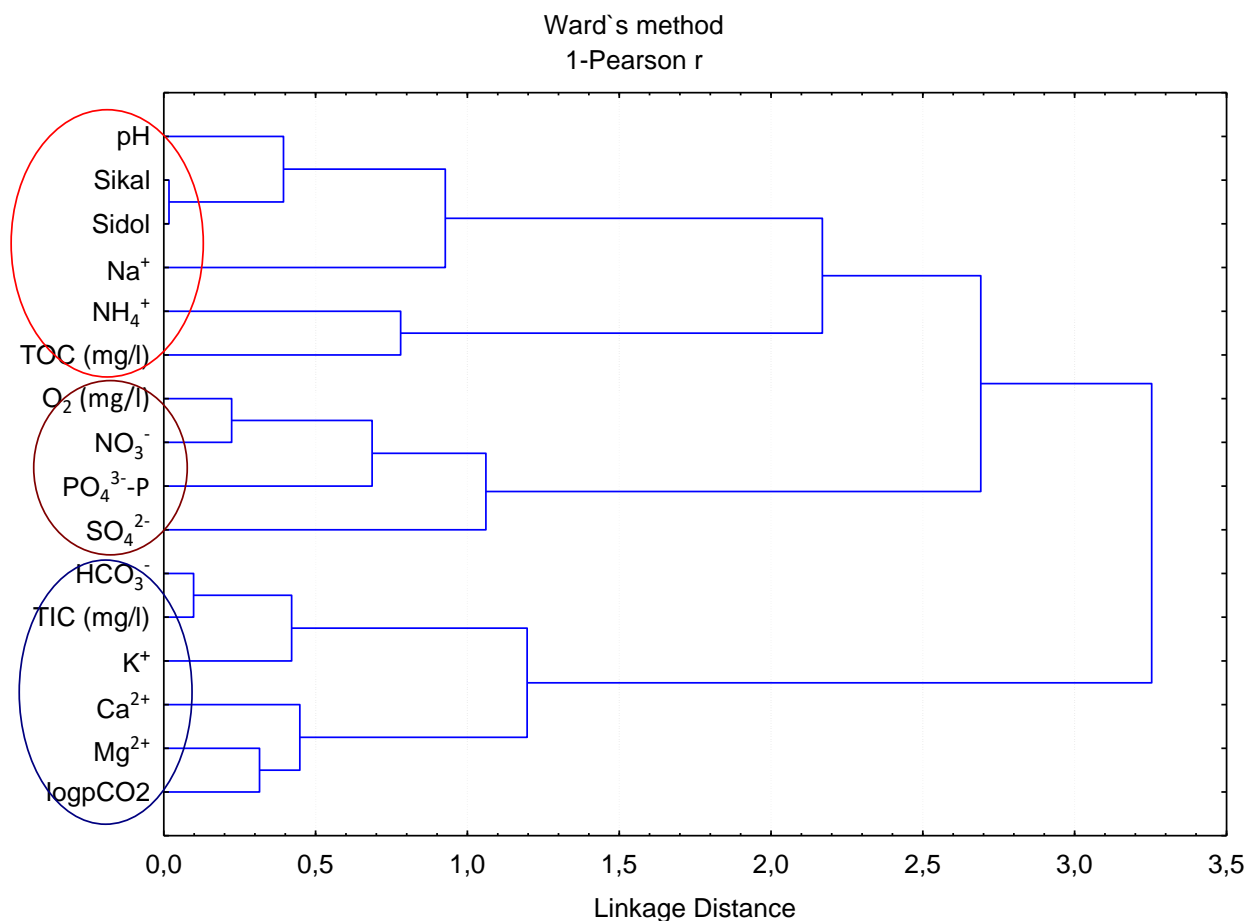
najveći izvor kisika u podzemnim vodama je iz zraka odnosno otopljen u kiši kroz nezasićenu zonu dolazi do vodonosnika. Stoga kišnica koja je bogata kisikom na putu prema podzemlju s površine terena ispire višak hranjivih tvari u vodonosnik. Korelacijska veza između Ca^{2+} i SiO_2 (0,79) može ukazivati na prisutnost minerala feldspata. Visok korelacijski koeficijent između HCO_3^- i TIC vjerojatno upućuje na otapanje karbonatnih minerala u podzemnim vodama istraživanog područja. Isto tako, iz slike 29 vidljivo je da promjena razina podzemne vode na motrenom području ne utječe toliko na koncentracije nitrata, ortofosfata i klorida (vrlo niski koeficijenti korelacije) u podzemnim vodama koliko ispiranje s površine terena (bilo zbog kiše ili navodnjavanja). Zamjećuju su viši koeficijenti korelacije između koncentracija nitrata s koncentracijama kalcija, kalija i sulfata što bi mogla indicirati na utjecaj prirodnih i mineralnih gnojiva jer gnojiva sadržavaju kalcij, kalij i sumpor.

	RPV (m)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	O_2 (mg/L)	HCO_3^-	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_2^- (mg/L)	SiO_2 (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	TIC (mg/L)	TOC (mg/L)	Si_{kal}	Si_{dol}	logpCO ₂
RPV (m)	1,00																					
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	-0,16	1,00																				
T ($^{\circ}\text{C}$)	-0,14	0,09	1,00																			
pH	-0,01	-0,57	0,65	1,00																		
O_2 (mg/L)	0,20	0,59	0,00	-0,12	1,00																	
HCO_3^-	-0,27	0,49	0,43	-0,30	-0,15	1,00																
PO_4^{3-}	-0,08	0,24	0,23	0,31	0,53	-0,15	1,00															
NH_4^+	0,07	-0,56	-0,47	0,02	-0,26	-0,21	0,11	1,00														
NO_2^- (mg/L)	-0,52	0,27	0,04	-0,33	-0,11	0,44	-0,49	-0,37	1,00													
SiO_2 (mg/L)	-0,11	0,79	0,22	-0,28	0,47	0,24	0,27	-0,54	0,08	1,00												
Cl ⁻ (mg/L)	-0,16	0,67	0,06	-0,13	0,86	-12,00	0,38	-0,47	0,16	0,70	1,00											
NO_3^- (mg/L)	-0,09	0,64	-0,15	-0,26	0,78	-0,23	0,33	-0,35	-0,09	0,67	0,89	1,00										
SO_4^{2-} (mg/L)	-0,57	0,10	-0,26	-0,12	0,02	-0,25	-0,17	-0,10	0,15	0,21	0,37	0,58	1,00									
Na ⁺ (mg/L)	0,33	0,19	0,51	0,06	-0,22	0,44	-0,19	-0,37	-0,23	0,35	-0,23	-0,10	-0,21	1,00								
K ⁺ (mg/L)	-0,21	-0,05	0,30	-0,10	-0,70	0,69	-0,43	-0,14	0,43	-0,22	-0,62	-7,00	-0,35	0,32	1,00							
Ca^{2+} (mg/L)	-0,10	0,93	0,07	-0,59	0,50	0,43	-0,03	-0,70	0,40	0,79	0,64	0,63	0,19	0,30	-0,04	1,00						
Mg^{2+} (mg/L)	-0,37	0,67	-0,31	-0,67	0,44	0,40	0,19	-0,02	0,48	0,24	0,43	0,33	0,05	-0,47	0,03	0,51	1,00					
TIC (mg/L)	-0,46	0,50	0,28	-0,33	-0,07	0,90	0,00	-0,11	0,48	0,16	-0,01	-0,15	-0,13	0,08	0,63	0,34	0,64	1,00				
TOC (mg/L)	0,23	-0,70	-0,18	0,20	-0,60	-0,23	-0,38	0,22	0,00	-0,85	-0,76	-0,76	-0,36	-0,17	0,44	-0,64	-0,34	-0,21	1,00			
Si_{kal}	-0,16	0,10	1,00	0,66	0,04	0,42	0,24	-0,45	0,05	0,21	0,09	-0,11	-0,22	0,49	0,25	0,08	-0,29	0,27	-0,21	1,00		
Si_{dol}	-0,17	-0,05	0,98	0,74	-0,04	0,37	0,26	-0,32	0,01	0,06	-0,01	-0,24	-0,27	0,39	0,28	-0,09	-0,33	0,26	-0,09	0,98	1,00	
logpCO ₂	0,09	0,67	-0,31	-0,91	0,04	0,67	-0,31	-0,12	0,45	0,33	0,06	0,12	-0,02	0,17	0,37	0,66	0,68	0,64	-0,27	-0,31	-0,41	1,00

Slika 29. Statistička analiza korelacije provedena u periodu od lipnja do rujna 2017.

Rezultati podvrgnuti klaster analizi prikazani su pomoću dendograma povezanosti pojedinih aniona i elemenata (slika 30). Izdvojene su tri grupe prema sličnom geokemijskom ponašanju. Prvi, geogeni, klaster čine kationi Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , anion HCO_3^- te TIC i logpCO₂. Geogeni klaster ukazuje na mineralni sastav šljunka i pijeska koji izgrađuju aluvijalni vodnosnik. Antropogenom klasteru pripadaju sulfati, fosfati, nitrati i otopljeni kisik. Vidljiv je utjecaj ispiranja hranjivih tvari kroz tlo oborinama ali i navodnjavanjem. Kapljica vode bogata kisikom pada na tlo gdje ispire površinski dio tla u kojem se nalaze navedene hranjive tvari. Tijekom intenzivnijeg prihranjivanja bilja na poljoprivrednim površinama, a ujedno to je period i intenzivnijeg navodnjavanja (najreprezentativnije slijevno područje plićeg piezometara PDS-5) povećavaju se koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. Treći, miješani klaster čine pH, Si_{kal} , Si_{dol} , Na^+ , NH_4^+ i TOC. Miješani klaster čini poveznicu između

geogenog i antropogenog klastera. Geogeni dio vezan je za promjenu pH uslijed taloženja ili otapanja karbonatnih minerala, a prilikom tih procesa s obzirom da dolazi do uzimanja ili otpuštanja elektrona dolazi do razgradnje organske tvari i dušika, u ovom slučaju amonijaka.



Slika 30. Klaster analiza.

ZAKLJUČAK

Zadnjih nekoliko desetljeća sve je češći problem onečišćenja pitkih podzemnih voda nitratima. Njihov prekomjeren unos u organizam može biti štetan po ljudsko zdravlje i uzrokuje razne bolesti kao što je methemoglobinemija. Nitrati u podzemnim vodama mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla, a njihov povećan udio u podzemnim vodama može uzrokovati intenzivna poljoprivredna aktivnost, otpadne vode iz kućanstava, nepravilno odlaganje velike količine stajskih gnojiva i sl.

Ovim radom utvrdili smo koliki utjecaj ima poljoprivreda na području varaždinskog aluvijalnog vodonosnika na zagađenje podzemne pitke vode nitratima. U tu su svrhu prikupljeni i analizirani uzorci tijekom četiri ljetna mjeseca u 2017. godini, a radi što kvalitetnijih rezultata u obzir su uzeta i raniji rezultati hidrogeoloških i geokemijskih istraživanja na varaždinskom području.

Rezultati su pokazali da na istraživanom području u periodu od prosinca 2014. do rujna 2006. koncentracije nitrata, nitrita i amonija prelaze dopuštene koncentracije prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013). Dok u periodu od lipnja do rujna 2017. koncentracije nitrata i ortofosfata ukazuju na povišene, a ponekad i visoke koncentracije koje prelaze MDK.

Kako bismo što točnije odredili podrijetlo zagađivala najprije treba proučiti okolinu u kojoj se zagađivalo našlo. Na istraživanom području tijekom vremena događale su se brojne promjene upotrebe zemljišta. U posljednjih nekoliko desetljeća došlo je do porasta udjela prirodne vegetacije i urbanog područja te smanjenja poljoprivrednih površina. Iako se razvoj poljoprivredno aktivnih zemljišta postepeno smanjuje, mjerene koncentracije nitrata u 2017. godini znatno su veće u odnosu na koncentracije mjerene kroz 2005. i 2006. godinu. Uzrok tako visokim koncentracijama mogu biti intenzivno navodnjavanje i prihranjivanje biljaka, jer svi piezometri u kojima je bio zabilježen visok udio nitrata nalaze se u blizini poljoprivrednih zemljišta. Također, postoji mogućnost akumuliranja nitrata u tlu tijekom godina te njegovo naknadno ispiranje. Ta pretpostavka je malo vjerojatna jer nitrati se obično ne zadržavaju dugo u tlu i lako se ispiru u podzemne vode.

Visoke koncentracije nitrita koje prelaze MDK pojavljivale su se u ranijim mjeranjima (prosinac 2004. – rujan 2006.), dok su koncentracije izmjerene u periodu od lipnja do rujna 2017. godine manje od onih maksimalno dopuštenih. Povišene koncentracije nitrita mogu nastati procesom denitrifikacije čiji je uzrok proces oksidacije organske tvari i sulfida koji "troši" kisik iz vode i tla pa nastaju redukcijski uvjeti koji omogućuju proces denitrifikacije. Uzrok povišenim koncentracijama amonijaka može biti utjecaj kanalizacijskih voda i prirodnih gnojiva na pojedine motrene vodne objekte. Dobar primjer je podzemna voda iz piezometra PDS-7 u kojem je povišena koncentracija amonija najvjerojatnije uzrokovana odlaganjem pilećeg izmeta iz farme koja se nalazi u blizini. Visoke koncentracije ortofosfata, kao što su one izmjerene u rujnu u piezometrima Zelendvor (2,01 mg/L), PDS-5 (2,55 mg/L) i PDS-7 (3,5 mg/L), mogu ukazivati na onečišćenje podzemne vode kanalizacijskim otpadnim vodama iz kućanstva koje se ispuštaju u kanale, a zbog veće količine oborina koje su pale u tom periodu došlo je do većeg ispiranja ortofosfata u podzemne vode.

Kako bismo postigli što kvalitetnije rezultate mjerene parametre podvrgnuli smo i dodatnim statističkim analizama, korelacijskoj i klaster analizi. Visok korelacijski koeficijent između Cl^- i O_2 te Cl^- i NO_3^- ukazuje na mogućnost da je onečišćenje uzrokovano ispiranjem površinskog dijela tla u podzemne vode. Izdvojena antropogena klaster grupa, kojoj pripadaju sulfati, fosfati, nitrati i kisik, ukazuje na utjecaj ispiranja hranjivih tvari kroz tlo oborinama ali i navodnjavanjem. Kapljica vode bogata kisikom pada na tlo gdje ispire površinski dio tla u kojem se nalaze navedene hranjive tvari.

Zbog smanjenja poljoprivredno aktivnih zemljišta, a povećanja urbanih područja tijekom godina postoji mogućnost da su navedena onečišćenja urbanog porijekla.

LITERATURA

- Babić, Ž. & Cukor, V. (1963): Geološka-hidrogeološka istraživanja trase kanala, varijante Ormož – Varaždin i Brezje – Varaždin. Fond. str.dok.IGI, Zagreb
- Babić, Ž., Čakarun, V., Sokač, A. & Mraz, V. (1978): O geologiji kvartarnih naslaga porječjarijeke Drave. Geol. vjesnik 30/1: 43 - 61
- Benko, B. & Petek, M. (2015): Planiranje i gnojidba u povrćarskoj proizvodnji. Gospodarski list 2015/22: 37 - 49.
- Canter, L.W. (1987): Nitrates in Ground Water from Agricultural Practices – Causes, Prevention and Clean up. Report for UN Develop. Program. Univer. Oklahoma. Norman. Oklahoma
- Canter, L.W. (1997): Nitrates in groundwater. CRC press. London-New York-Washington, D.C.
- Farnham, I.M., Stetzenbach, K.J., Singh, A.K. & Johannesson, K.H. (2000): Deciphering groundwater flow systems in Oasis Valley, Nevada, using trace element geochemistry, multivariate statistics, and geographical information system. Math. Geol. 32: 943 - 968
- Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z. & Bubalo, M. (2013.): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi. Hrvatske vode 21/84: 119 - 128.
- Gluhic, G. (2011.): Dušik (N). Gnojdba.info
- Grđan, D. (1989): Utjecaj površinskih akumulacija na režim podzemnih voda (na primjeru akumulacija na rijeci Dravi). Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Grgić, S. (1990): Utjecaj agrotehničkih kemijskih sredstava na sadržaj teških metala u podzemnim vodama i tlu na području Istočne Slavonije. Magistarski rad. Prirodoslovni matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 148. str
- Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E. & Turner, A.K. (2002): Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. Hydrogeology J. 10/4: 455 - 474

- Nacionalni monitoring hrvatskih voda (2018): Baza kemijskih pokazatelja, Zagreb
- Narodne novine: Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju; NN 125/2013
- Halamić, J., Galović, L. & Šparica, M. (2003): Heavy Metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. *Geologia Croatica* 56/2: 215 - 232
- Haller, L., McCarthy, P., O'Brien, T., Riehle, J. & Stuhldreher, T. : Nitrate pollution of groundwater. 2009
- Jaquet, J.M., Froidevoux, R. & Verned, J.P. (1975): Comparison of automatic classification methods applied to lake geochemical samples. *Math. Geol.* 7: 237 - 265
- Jogun, K., Pavlek, K., Belić, T., Buhin, S. & Malešić, N. (2017.): Promjene zemljišnog pokrova u sjevernoj Hrvatskoj od 1981. do 2011. godine. *Hrvatski geografski glasnik* 79/1, 33 – 59
- Karr, J.D., Showers, W.J., Gilliam, J.W. & Anders, A.S. (2001): Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using delta 15-N. *J. Environ. Qual.* 30: 1163 - 1175
- Keeny, D. (1986): Sources of Nitrate to Ground Water. *CRC Critical Reviews in Environmental Control* 32/4: 1039 - 1050
- Klišanin, N. (2015): Geostatistički model prostorne razdiobe koncentracije nitrata na crpilištu Varaždin. Diplomski rad. Geotehničkog fakulteta, Varaždin
- Kovač, I. (2004): Statističko-variografska analiza kemijskog sastava podzemne vode varaždinske regije. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Lango-Reynoso, F., Nikolskii-Gavrilov, I., Pérez-Vázquez, A., Martínez-Dávila, J. P., Castañeda-Chávez, M., Landeros-Sánchez, C. & Galaviz-Villa, I. (2010.): Agricultural Contamination of Subterranean Water with Nitrates and Nitrites: An Environmental and Public Health Problem. *Journal of Agricultural Science* 2/2: 17 - 30

- Larva, O. (2008): Ranjivost vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Lehman, M., Borak, J., Đukić, P., Hajduk, J., Gaća, A., Klapša, A., Tuk, M.K., Kučiš, N., Prekrit, I., Sokol, S. & Vugrinec, N. (2010.): Županijska razvojna strategija Varaždinske županije
- Marković, T. (2003): Istraživanje pokretljivosti onečišćenja u pokrovnim naslagama krškog vodonosnika na području izvora Turanjsko jezero u Vranskom polju. Magistarski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 104 str.
- Marković, T. (2007): Određivanje osjetljivosti nesaturirane zone geokemijskim modeliranjem. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Miletić, P. (1969): Hidrogeološke karakteristike sjeverne Hrvatske. Geol. vjesnik 22: 511 - 524
- Miletić, P., Urumović, K. & Capar, A. (1971): Hidrogeologija prvog vodonosnog horizonta porječja Drave na području Hrvatske. Geol. vjesnik 24: 149 - 154
- Miletić, P., Urumović, K., Turić, G. & Mayer, D. (1973): Prilog poznavanju koncentracije željeza u podzemnim vodama porječja Drave. Geol. vjesnik 25: 267 - 277
- Mioč, P. & Marković, S. (1998): Osnovna geološka karta, List Čakovec, IGI Zagreb, Institut za geologiju, geotehniku in geofiziku, Ljubljana
- Mioč, P. & Marković, S. (1998a): Osnovna geološka karta. Tumač za list Čakovec, IGI Zagreb, Institut za geologiju, geotehniku in geofiziku, Ljubljana
- Ožanić, T. (2014.): Kakvoća podzemne vode varaždinskog vodonosnog sustava. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Patrčević, V. (1995): Hidrološka analiza vertikalne vodne bilance podzemnih voda na području riječnog aluvija. Doktorska disertacija. Građevinarski fakultet, Sveučilišta u Zagrebu

- Peh, Z. & Miko, S. (2003): Impact of Geomorphological Variables in Weighing the Lithological Influence on Geochemical Composition of Stream and Overbank Sediments: A Regression Model for the Žumberak Area (NW Croatia), *Geol. Croatica.*, 56/2: 199 - 214
- Petrokemija d.d (sponzorski članak): Osnovna gnojidba ozimih žitarica. *Gospodarski list* 2014/22
- Prelogović, E. (1975): Neotektonska karta SR Hrvatske. *Geol. vjesnik* 28: 97 - 108
- Prohić, E. (1998): *Geokemija*. Targa. Zagreb 217. str
- Reddy, K.R. & Patrick, W.H. (1981): Nitrogen Transformations and Loss in Flodded Soils and Sediments. *CRC Critical Reviews in Environmental Control* 13/4: 273 - 303
- Stojić, B. (2000): Gnojidba povrća i cvijeća. Petrokemija d.d. Kutina
- Šimunić, An., Pikija, M. & Hečimović, I. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ, List Varaždin. *Geol. Zavod Zagreb, Sav. Geol. Zavod Beograd*
- Šimunić, An., Pikija, M., Hečimović, I. & Šimunić, Al. (1982a): Osnovna geološka karta SFRJ. Tumač za list Varaždin. *Geol. Zavod Zagreb, Sav. Geol. Zavod Beograd*
- Udovičić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L. & Petrovečki, M. (2007): Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije?. *Biochemia Medica* 17/1: 10 - 5
- Urumović, K. (1971): O kvartarnom vodonosnom kompleksu u području Varažina. *Geol.vjesnik* 24: 183 - 191
- Urumović, K., Hlevnjak, B., Prelogović, E. & Mayer, D. (1990): Hidrogeološki uvjeti varaždinskog vodonosnika. *Geol. vjesnik* 43: 149 - 158
- Vojsk, A. (2015): Prikaz vodoopskrbnog sustava grada Varaždina. Završni rad. Geotehničkog fakulteta, Varaždin
- Vugrinec, J. (2015): Komparativna analiza koncentracije nitrata u 1. i 2. vodonosniku na crpilištu Bartolovec. Završni rad. Geotehničkog fakulteta, Varaždin
- Županijska razvojna strategija varaždinske županije 2011. – 2013: <http://www.varazdinska-zupanija.hr/%C5%BEupanija/strateski-dokumenti/prostorni-plan/>

Web stranica Varaždinske županije (2017): http://www.varazdinska-zupanija.hr/%C5%BEupanja/opce-informacije/#site_body

Web stranica gnojdba.info

Web stranica ministarstva poljoprivrede RH: <http://www.mps.hr/hr/novosti/varazdinsko-zelje-i-slavonski-kulen-dobili-eu-zastitu-naziva>